UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA- PERÚ

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y FORMALES**

**ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**

# TESIS TITULADA: "CÁLCULO DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y AFINIDAD ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS DE ORO, COBRE Y PLATA MEDIANTE ELECTRODINÁMICA CUÁNTICA VARIACIONAL"

Tesis presentada por el Bachiller: Raul Arotaipe Ala, Para optar el título Profesional de Licenciado en Física

Asesor: Mg. Rolando Moisés Perca Gonzáles

Arequipa-Perú

2019

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA**

**PERÙ**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y FORMALES**

**ESCUELA PROFESIONAL DE FÌSICA**

# CÁLCULO DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y AFINIDAD ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS DE ORO, COBRE Y PLATA MEDIANTE ELECTRODINÁMICA CUÁNTICA VARIACIONAL

**Raul Arotaipe Ala**

Tesis presentada a la Escuela Profesional de Fìsica de la Facultad de Ciencias Naturales y Formales para optar el Título Profesional de Licenciado en Física.

Asesor: Mg. Rolando Moisés Perca Gonzáles

Arequipa-Perú

2019

## FICHA CATALOGRÁFICA

Arotaipe Ala, Raul

**CÁLCULO DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y AFINIDAD ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS DE ORO, COBRE Y PLATA MEDIANTE ELECTRODINÁMICA CUÁNTICA VARIACIONAL**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa para optar el Tìtulo Profesional de Licenciado en Fìsica

Asesor: Mg. Rolando M. Perca Gonzáles

Palabras clave:

1. GRASP2K 2. Correlación electrónica 3. Efecto Breit 4. QED

**FICHA DE APROBACIÓN**

CÁLCULO DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y AFINIDAD ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS DE ORO, COBRE Y PLATA MEDIANTE ELECTRODINÁMICA CUÁNTICA VARIACIONAL

**Raul Arotaipe Ala**

Tesis presentada a la Escuela Profesional de Física de la Facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, para optar el Título Profesional de Licenciado en Física.

JURADO EXAMINADOR

---

Mg. Edwin Agapito Llamoca Requena

Presidente

---

Mg. Pedro Alan Figueroa Vildoso

Secretario

---

Mg. Rolando Perca Gonzáles

Asesor

Fecha de aprobación: Arequipa 9 de octubre de 2019



IV

*No debe haber barreras para la libertad de preguntar. No hay sitio para el dogma en la ciencia. El científico es libre y debe ser libre para hacer cualquier pregunta, para dudar de cualquier aseveración, para buscar cualquier evidencia, para corregir cualquier error.*

*J. Robert Oppenheimer*

**Dedicada a:**

Este trabajo está dedicado especialmente a mis seres queridos que siempre están conmigo en los buenos y malos momentos de mi vida, a mis padres quienes jamás me han dejado de alentar en mi camino, a mis hermanos que me han apoyado de manera moral y económicamente, en especial a mi hermano Roguer que ha dejado un gran vacío en nuestras vidas, a mis compañeros y compañeras de la Escuela Profesional de Física con los que he vivido infinitas cosas durante ese tiempo, a mi maestro y asesor Rolando Perca Gonzáles, que en todo momento me ha brindado su apoyo y amistad incondicional desde el segundo año de pregrado hasta la finalización de esta tesis y más.

**Agradecimientos**

Este trabajo de investigación se ha hecho una realidad gracias al apoyo incondicional y consejo del asesor Mg. Rolando Perca Gonzáles a quien aprecio y siento una gran admiración por su trabajo, estoy muy agradecido por el tiempo que me ha dado mientras se desarrollaba el proyecto.

Agradezco a mis padres que han hecho un gran sacrificio por apoyarme y ser mi soporte emocional en los buenos y malos momentos hasta la culminación de este trabajo.

Estoy agradecido a la Dra. Froese Fischer quien ha colaborado en este trabajo de investigaciòn. También, agradezco al profesor Mg. Edwin Llamoca Requena por sus consejos y al Mg. José Jiménez por sus sugerencias importantes para el inicio y posterior desarrollo de esta tesis.

Agradezco a todas las personas que han sido parte de mi vida cotidiana y universitaria. En especial a Lisbeth y la familia Yauri por su apoyo incondicional, las señoras Reyna y Roxana que me han dado su apoyo cuando más lo necesité, al profesor José Vega Ramírez por darnos lecciones de la vida profesional y apoyo incondicional, a los profesores y profesoras de la Escuela Profesional de Física que me han enseñado una ciencia tan hermosa como la física.

Gracias a todos.

## ÌNDICE GENERAL

Resumen…….....1

Unidades atómicas ……...2

Introducción……3

Capítulo 1

1. Nociones fundamentales de la mecánica cuántica .....5
   1.1. Introducción……..5
   1.2. Funciones de onda …….....6
      1.2.1 Determinante de Slater …….....6
   1.3. Sistemas de muchos electrones …….....7
      1.3.1 El Hamiltoniano no-relativista …….....7
      1.3.2 El Hamiltoniano relativista ……8
      1.3.3 El enfoque computacional para el cálculo de estructuras atómicas ……8

   1.4 Método de multi-configuración Dirac-Coulomb-Hartree-Fock ……...9

   1.5 Configuración de funciones de estado ……18

   1.6 Funciones de estado atómico y ecuación de valores propios……....20

   1.7 El modelo nuclear ……27

   1.8 Correcciones Breit y QED ……....28

Capítulo 2

   2.0 Análisis de GRASP2K: Programa de estructura atómica relativista de propósito general ……32

   2.1 Introducción ……...32
   2.2 Parámetros del paquete ……33
   2.3 Descripción del programa GRASP2K ……...34
   2.4 Instalación del paquete de programación GRASP2K …….....35
   2.5 Manual del programa ……36
      2.5.1 Generación de lista de funciones de configuración de estado ……37
      2.5.2 Estimación de las funciones radiales iniciales ……...37
      2.5.3 Orbitales espectroscópicos ……38
      2.5.4 Efectos de correlación de electrones ……..39

2.6 Estrategia para calcular el potencial de ionización y afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata con GRASP2K ……..40

Capítulo 3

3.0 Resultados y análisis de conclusiones ……42

3.1 Potencial de ionización y afinidad electrónica ……...…42

3.2 Cálculo del potencial de ionización del átomo de oro ……42

3.3 Cálculo del potencial de ionización del átomo de cobre ……..48

3.4 Cálculo del potencial de ionización del átomo de plata …….....52

3.5 Cálculo de la afinidad electrónica de los átomo de oro, cobre y plata ……..56

3.6 Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de oro ….....56

3.7 Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de cobre …..……..61

3.8 Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de plata ……..65

Capítulo 4

Conclusiones y Sugerencias …….……70

Indice de Tablas

1.1. Notación espectrocópica de capas relativistas (Charlotte et al 2016) ……..…17

1.2. Estados permitidos de $j^q$ para los valores de $j = \frac{1}{2}$ a $j = \frac{9}{2}$ , los números de ambigüedad y el momento angular son etiquetados por $v$ y $J$, respectivamente (Parpia et al, 2006) ……...……19

2.1 Valores de los parámetros actuales (Per, 2013) …….....40

3.1 Resultados del cálculo del potencial de ionización del átomo de oro (Au $^2S$), comparado con diferentes trabajos de investigación teórica y experimental …….……43

3.1.1 Se muestran los resultados para el átomo de oro con $Z$ electrones en estado fundamental utilizando GRAP2K incluyendo contribuciones Breit y QED. La energía inicial Dirac-Coulomb fue de $-19025.46189813$ Hartrees y se incrementó mediante el procedimiento de campo auto-consistente E(OL) de los orbitales iniciales a $-19035.66805535$ Hartrees ……45

3.1.2 Cálculos de la energía total del ión oro utilizando GRASP2K incluyendo contribuciones Breit y QED con una energía inicial Dirac-Coulomb de $-19014.39867269$ Hartrees y mediante el procedimiento auto-consistente E(OL) de los orbitales iniciales se obtiene la energía total promedio de $-19035.279143$ Hartrees ……..46

3.2 Cálculo del potencial de ionización del átomo de cobre con $Z = 29$, comparado con resultados obtenidos por diferentes teorías y experimentos ……..49

3.2.1 Cálculos con GRASP2K para el átomo neutro de cobre en estado fundamental incluyendo correlación electrónica, contribuciones Breit y QED. La energía inicial Dirac Coulomb fue de $-1651.1257965$ y mediante campo auto-consistente E(OL) se obtuvo $-1653.4550651$ Hartrees ……...50

3.2.2 Cálculos de la energía total del ión cobre utilizando GRASP2K con correlación electronica y efectos relativitas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de $-1647.3850131$ Hartrees y mediante el procedimiento E(OL) se obtuvo $-1653.2137297$ Hartrees……..……...51

3.3 Cálculo del potencial de ionización del átomo de Plata con $Z = 47$, comparado con resultados obtenidos por diferentes teorías y experimentos……..52

3.3. Cálculo de la energía total del átomo neutro de plata en estado fundamental, incluyendo el procedimiento de correlación electrónica y contribuciones Breit y QED. Con una energía inicial Dirac-Coulomb de $-5213.6097347$ Hartrees y optimizando los orbitales iniciales mediante el procedimiento auto-consistente se obtiene $-5314.6333410$ Hartrees ……54

3.3.2 Cálculo de la energía total del ión plata, para hallar el potencial de ionizacóin en estado fundamental, incluyendo el procedimiento de correlación electrónica y contribuciones Breit y QED. Con una energía inicial Dirac-Coulomb de $-5309.9281827$ Hartrees y optimizada mediante el proceso auto-consistente de los orbitales iniciales se obtiene $-5314.4002712$ Hartrees ……..…...54

3.4 Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de oro con GRASP2K incluyendo efectos relativista y correlación electrónica, comparada con métodos teóricos y experimentales ……..57

3.4.1 Cálculos de energía total del átomo de oro utilizando GRASP2K incluyendo correlación y contribuciones radiativas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de

$-19025.255602$ Hartrees y optimizado los orbitales iniciales mediante el procedimiento E(OL) se obtiene $-19035.561617$ Hartrees ….……59

3.4.2 Cálculos de energía total del ión oro utilizando GRASP2K incluyendo correlación electrónica y efectos relativitas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de $-18779.980789$ Hartrees y optimizado los orbitales iniciales mediante el procedimiento E(OL) se obtiene una energía de $-19035.586301$ Hartrees ……...60

3.5 Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de cobre mediante GRASP2K incluyendo correlación electrónica, comparados con métodos teóricos y experimentales ……..……62

3.5.1 Cálculo de energía total del átomo de cobre en estado fundamental utilizando GRASP2K incluyendo correlación electrónica y efectos relativistas. La energía de los orbitales iniciales Dirac-Coulomb es $-1651.1257965$ Hartrees y mediante el procedimiento auto-consistente de los orbitales iniciales se obtiene $-1653.4550651$ Hartrees …….……....64

3.5.2 Cálculo de energía total del ión cobre utilizando GRASP2K incluyendo correlación electrónica y efectos relativistas. La energía inicial Dirac-Coulomb en estado fundamental es $-1652.9975285$ Hartrees y mediante el procedimiento auto-consistente E(OL) de los orbitales iniciales se obtiene $-1653.4562923$ Hartrees ……..……...64

3.6 Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de plata en estado fundamental, usando GRASP2K, incluyendo excitaciones simples y dobles para el tratamiento de correlación electrónica …….....66

3.6.1 Cálculos de energía total del sistema atómico de plata utilizando GRASP2K incluyendo efectos de correlación electrónica y relativitas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de $-5305.1723483$ Hartrees y optimizada mediante el procedimiento de campo auto-consistente E(OL) de los orbiales iniciales se obtiene $-5314.6333931$ Hatrees …….……68

3.6.2 Cálculos de energía total del ión de plata en estado fundamental utilizando GRASP2K incluyendo correlación electrónica y efectos relativitas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de $-5305.1760257$ Hartrees y optimizando los orbitales iniciales mediante el procedimiento de campo auto-consistente se obtiene una energía total promedio de $-5314.6379461$ Hartrees ……....68

A.1 Se muestran las propiedades atómicas y nucleares para la entrada de datos al programa $iso$, que fueron extraídas desde tablas de datos nucleares y atómicos (Fuller et al, 1976) y (Hotop et al, 1985) ……..74

Indice de Figuras

1.1 Los diagramas de Feynman correspondientes a las correcciones de radiación de orden mas bajo a los niveles de energía en un sistema similar al hidrógeno. Los diagramas en (a) y (b) correspoenden a la auto-energía del electrón y la polarización de vacío, respectivamente …….....30

1.2 Paquete de programación GRASP: Un programa de estructura atómica relativista de propósito general……32

2.2 Esquema para calcular el potencial de ionización y afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata utilizando GRASP2K …….....40

A.1 Secuencia típica de ejecución del programa GRASP2K para evaluar diferentes valores esperados (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013)…….73

Apéndice.

Apéndice A: Cálculo de la energía total promedio para el átomo de oro con GRASP2K …72

Bibliografía ……..……143

**Resumen**

En este trabajo de investigación sobre el cálculo del potencial de ionización y afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata se ha utilizando el programa de estructuras atómicas GRASP2K basado en la teoría electrodinámica cuántica variacional explotando las propiedades de los orbitales del campo central Dirac-Coulomb. Mediante este método se ha logrado alcanzar una muy buena precisión resolviendo el problema de discrepancia entre el valor teórico y experimental de estos metales. Estos elementos presentan los orbitales $s, p$ y $d, f$ en su estructura atómica que presentan efectos relativistas y necesitan ser tratados mediante una teoría relativista. Por lo tanto, se ha utilizado la contribución de Breit y QED mediante el método de interacción de configuración que son esenciales para el cálculo, contribuyendo a la estabilidad de energía total del sistema atómico. La correlación electrónica ha tomado un papel importante dentro del esquema del conjunto activo restringido, las correlaciones valencia-valencia, core-valencia y core-core fueron incluidas en los cálculos y ha permitido evaluar las diferentes excitaciones generando el estado atómico. Además, para solucionar el problema de convergencia de los orbitales iniciales se ha incorporado a GRASP2K el programa $HF$ de Froese Fischer y se ha usado la variación de los parámetros del grid radial de los programas $erwf$, $rscf2$ y $rci3$. Los resultados obtenidos son sensibles a los cambios de los parámetros, lo que nos ha dado una mejor aproximación. El valor del potencial de ionización calculado de los átomos de oro, cobre y plata son $9.2217\ eV$, $7.738\ eV$ y $7.571\ eV$ y las afinidades electrónicas son $2.3099\ eV$, $1.224\ eV$ y $1.309\ eV$, respectivamente.

Palabra clave: GRASP2K, Correlación electrónica, Efecto Breit , QED

Abstract

In this work of investigation on the calculation of the ionization potential and electronic affinity of the atoms of gold, copper and silver the program of atomic structures has been used GRASP2K based on the quantum quantum electrodynamic theory exploiting the properties of the Dirac-Coulomb central field orbitals. By means of this method, very good precision has been achieved by solving the problem of discrepancy between the theoretical and experimental value of these metals. These elements present the orbitals $s, p$ and $d, f$ in their atomic structure that present relativistic effects and need to be treated by a relativistic theory. Therefore, the contribution of Breit and QED has been used through the configuration interaction method that are essential for the calculation, contributing to the total energy stability of the atomic system. The electronic correlation has taken an important role within the scheme of the restricted active set, the valence-valence, core-valence and core-core correlations were included in the calculations and it has allowed to evaluate the different excitations generating the atomic state. In addition, to solve the convergence problem of the initial orbitals, the $HF$ program of Froese Fischer has been incorporated into GRASP2K and the variation of the radial grid parameters of the $erwf, rscf2$ and $rci3$ programs has been used. The results obtained are sensitive to changes in the parameters, which has given us a better approximation. The value of the calculated ionization potential of the gold, copper and silver atoms are $9.2217\ eV$, $7.738\ eV$ and $7.571\ eV$ and the electronic affinities are $2.3099\ eV$, $1.224\ eV$ and $1.309\ eV$, respectively.

Keyword: GRASP2K, Electronic correlation, Breit effect, QED.

**Unidades atómicas Hartree**

Se adopta las unidades atómicas (Shull & Hall, 1959) para simplificar las constantes universales de las ecuaciones que contengan estos términos. En este sistema de unidades, llamadas atómicas, se tiene que,

$$\hbar = e = \boldsymbol{m_0} = \mathbf{1}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Donde :

$h$ : es la constante de Planck

$m_0$ : es la masa en reposos del electrón.

$$\boldsymbol{e} = \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{2\pi}} = \boldsymbol{m_0} = \mathbf{1}$$

También la constante de estructura fina de Sommerfeld

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{c}} \approx \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{137}}$$

La velocidad de la luz en unidades atómicas es aproximadamente $\mathbf{137.}$

## Introducción

La electrodinámica cuántica (QED, por sus siglas en inglés, Quantum Electrodynamics) (Greiner & Reinhardt, 2009; Itzykson & Zuber, 2012) es la teoría de campo cuántico relativista de fuerza electromagnética que describe la dinámica entre las partículas cargadas con una gran precisión y es una de las teorías más probadas en física. De hecho esta teoría también es de gran importancia ya que provee el fundamento teórico para explicar los modelos del átomo (Grant, 2007), que es el constituyente fundamental de la materia y es de interés básico comprender su estructura y su dinámica.

Las interacciones entre los constituyentes a nivel atómico, electrón-núcleo y electrón-electrón están gobernadas por leyes y ecuaciones que no son exactas pero que se tiene una muy buena aproximación, en base a los métodos computaciones en física atómica (Fischer, Godefroid, Brage, Jönsson, & Gaigalas, 2016). Se pueden obtener soluciones a las ecuaciones aproximadas mediante estas soluciones se pueden encontrar algunas propiedades medibles del átomo y comparando con los resultados experimentales se puede obtener una comprensión más exacta como por ejemplo, la interacción electrón-electrón y electrón-núcleo.

Existen códigos CompAS (The international collaboration on Computational Atomic Structure) para el cálculo de estructuras atómicas que están ligados a la formulación no relativista y relativista de la estructura del operador Hamiltoniano; para obtener una ecuación de autovalores, que en principio da una buena aproximación a los resultados esperados. El código GRASP2K (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013) forma parte de los códigos CompAS y está basado en el formalismo puramente relativista diseñado para realizar cálculos de niveles de energía, orbitales, y transiciones radiativas. En el código se han incorporado correcciones relativistas mediante el método de interacción de configuración (CI), como la interacción Breit que describe la interacción de dos partículas Dirac por intercambio de fotones virtuales (Breit, 1929) y QED que afectan directamente al valor de la energía total del átomo o ión, para satisfacer los resultados experimentales de energía de alta precisión en varios sistemas atómicos incluyendo iones altamente cargados. Además, el código utiliza el método de correlación electrónica por medio del método del conjunto activo restringido (Sturesson, Jönsson, & Froese Fischer, 2007).

Hay campos de aplicación para los códigos CompAS, por ejemplo, la astrofísica es un área en donde se requieren enormes datos atómicos para fines de investigación sobre el comportamiento de plasmas con fines de diagnóstico y rastreo de impurezas (Fischer, Godefroid, Brage, Jönsson, & Gaigalas, 2016; Kurucz, 1993). Además del interés básico y las aplicaciones directas, los cálculos con estos códigos pueden motivarse desde el campo

puramente computacional, como por ejemplo, la eficiencia del método numérico para resolver las ecuaciones, capacidad de almacenamiento y CPU.

Siendo nuestro país un potencial minero a nivel mundial (A. Dammert y F. Molinelli 2007; Pachas Pérez, 2014) en explotación de oro, cobre, plata y otros minerales, es de gran importancia conocer las propiedades físicas y químicas de estos elementos químicos.

El objetivo general de este trabajo es alcanzar la precisión en los cálculos de algunas propiedades atómicas tales como el potencial de ionización y afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata con una gran precisión que ayudarán a comprender mejor las propiedades atómicas que contienen estos elementos químicos y comparar con las mediciones experimentales existentes y trabajos de investigación publicados en artículos indexados. Estos cálculos son de importancia fundamental para la comprensión de la influencia del potencial de ionización, afinidad electrónica y los efectos relativistas en los enlaces moleculares (Gaggioli, Belpassi, Tarantelli, Harvey, & Belanzoni, 2017; Khanna, Ashman, Rao, & Jena, 2001; Hussong, Hoffmeister, Rominger, & Straub, 2015). Ademas existen estudios en donde indican que pueden ser captadores de radicales libres (Reina & Martínez, 2017) por su propiedad de reactividad.

Para hallar el potencial de ionización y afinidad electrónica es necesario comprender los fundamentos teóricos y computacionales para utilizar el código de programación GRASP2K para los cálculos de los niveles de energía y energía total de los átomos neutros y iones de oro, cobre y plata. El trabajo es teórico por lo que se utiliza herramienta matemática y de programación en FORTRAN 77 para poder comparar con resultados de trabajos anteriores y cumplir con nuestro objetivo general.

El trabajo de investigación está organizado en 4 capítulos, en el primer capítulo se presenta las nociones fundamentales de la física cuántica introduciendo la electrodinámica cuántica variacional en el enfoque de la multiconfiguración Dirac-Coulomb-Hartree-Fock (MDHC) que describe el paquete de programación GRASP2K. En el segundo capítulo se plantea la metodología describiendo las herramientas para usar GRASP2K para cualquier tipo de cálculo. En el tercer capítulo se realiza el análisis de los resultados obtenidos y se compara con trabajos publicados de investigación, experimental y teórico. Por último, en el cuarto capítulo se determinan las conclusiones y sugerencias del trabajo de investigación del potencial de ionización y afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata. Además se dan algunas sugerencias para posteriores investigaciones y finalmente se presenta el apéndice que contiene las ejecuciones de rutinas utilizadas y su descripción correspondiente.

# CAPITULO 1

## 1. Nociones fundamentales de electrodinámica cuántica variacional

### 1. 1 Introducción

La mecánica cuántica fue establecida por Erwin Schrödinger (Schrödinger, 2003) en 1925, asociando a la materia una onda y su teoría fue aplicada al átomo de hidrógeno con éxito, determinando la misma energía para el hidrógeno con la teoría antigua formulada por Niels Borh. Además la ecuación de Schrödinger puede ser aplicada para cualquier tipo de átomo, resolviendo la ecuación para un átomo con muchos electrones se hace una tarea pesada. Sin embargo, en 1929 Egil Hylleraas hizo unos cálculos variacionales de los niveles de energía en Helio (Hylleraas, 1929) quedando demostrado que la ecuación de Schrödinger también conduce al mismo resultado para sistemas atòmicos con muchos electrones. Los cálculos de Hylleraas fueron el punto de partida para el desarrollo de la física atómica y computacional.

En mecánica cuántica, se estudian cuerpos microscópicos y estamos interesados en sus trayectorias bajo la influencia de los potenciales de interacción. De hecho, el tema está relacionada con la conocida relación de D'Broglie de asociar a la partícula una onda que está representada por una función compleja $\psi(\boldsymbol{x},t)$ en el espacio de Hilbert (Szekeres, 2004) que es el espacio que representa los estados vectoriales, la función de onda se puede obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\boldsymbol{x})\psi \tag{1.1}$$

Aquí $V(\boldsymbol{x})$ es el potencial al que se encuentra sometida la partícula. La función de onda según Born tiene una interpretación estadística y está sometida a los postulados de la mecánica cuántica (Griffiths & Schroeter, 2018). La densidad de probabilidad de encontrar una partícula en un punto $\boldsymbol{x}$ en un determinado tiempo $t$ tiene la forma

$$\int d^3\boldsymbol{x}|\psi(\boldsymbol{x},t)\,|^2 = 1 \tag{1.2}$$

Esta interpretación estadística conduce a la indeterminación en la mecánica cuántica, en el que no se puede predecir con certeza el resultado esperado cuando se mide la posición de una partícula con una precisión arbitraria. Esto es debido al principio de incertidumbre de Heisenberg (Griffiths & Schroeter, 2018) , que se expresa con la relación

$$\Delta x\Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{1.3}$$

En donde $\Delta x$ y $\Delta p$ representan incertidumbre en la posición y momento respectivamente. En cada instante durante el desplazamiento de la partícula, la relación (1.3) imposibilita conocer simultáneamente posición y momento.

### 1.2 Funciones de Onda

En base a la mecánica cuántica (Froese-Fischer & Brage, 1997) un estado de un átomo de N-electrones es descrito por una función de onda $\psi(\boldsymbol{q_{1,\ldots,}}\boldsymbol{q_{N,}}t)$ en donde $\boldsymbol{q_i} = (\boldsymbol{r_i}, \sigma_i)$ representa las coordenadas espaciales y spin del electrón $i$. Algunas propiedades de la función de onda pueden obtenerse desde los principios fundamentales y consideraciones de simetría. Las funciones de onda o auto-funciones que pertenecen a un espectro discreto son cuadrado integrables y representan estados ligados, es por esto que son normalizados. Para un átomo en estado $\phi(\boldsymbol{q_{1,\ldots,}}\boldsymbol{q_{N,}}t)$ se tiene que

$$\int_{\boldsymbol{q}} \left|\phi(\boldsymbol{q_{1,\ldots,}}\boldsymbol{q_{N,}}t)\right|^{\boldsymbol{2}} \boldsymbol{dq_i} \ldots \boldsymbol{dq_N} = \langle\phi|\phi\rangle = 1 \qquad (1.4)$$

En donde la integral se calcula en el espacio de coordenadas y suma sobre todas las coordenadas de spin. Un átomo es construido por partículas idénticas de spin $\frac{1}{2}$, los electrones y se toma por un hecho experimental de que la función de onda debe ser anti simétrica (Froese-Fischer & Brage, 1997) bajo una permutación de un par de electrones.

$$\phi(\boldsymbol{q_1}, \ldots, \boldsymbol{q_j}, \ldots, \boldsymbol{q_k}, \ldots, \boldsymbol{q_N}, t) = -\phi(\boldsymbol{q_1}, \ldots, \boldsymbol{q_k}, \ldots, \boldsymbol{q_j}, \ldots, \boldsymbol{q_N}, t) \qquad (1.5)$$

Además, está comprobado experimentalmente que solamente las combinaciones lineales de auto-funciones anti simétricas dan una descripción correcta del sistema fermiónico (Messiah, 1961)

#### 1.2.1 Determinante de Slater

Las funciones de onda para un sistema atómico, pueden ser expresadas como una combinación lineal de configuración de funciones de estado asociadas a los electrones que forman el sistema. El producto por permutación forma funciones que son anti simétricas, es decir;

$$\Phi(\boldsymbol{q_1}, \ldots, \boldsymbol{q_N}) = A \prod_{i=1}^{N} \phi(\alpha_i; q_i) \qquad (1.6)$$

Esta función es llamada determinante de Slater (Messiah, 1961) que también es expresada como

$$\Phi(\boldsymbol{q_1}, \dots, \boldsymbol{q_N}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi(\alpha_1; q_1) & \phi(\alpha_1; q_2) & \cdots & \phi(\alpha_1; q_N) \\ \phi(\alpha_2; q_1) & \phi(\alpha_2; q_2) & & \phi(\alpha_2; q_N) \\ \vdots & & & \\ \phi(\alpha_N; q_1) & \phi(\alpha_N; q_2) & & \phi(\alpha_N; q_N) \end{vmatrix} \tag{1.7}$$

En esta representación se puede ver que si dos electrones tienen el mismo número cuántico, la expresión se anula. Por lo tanto, para los estados permitidos del átomo, no hay dos electrones que pueden tener los mismos cuatro números cuánticos, éste es el principio de exclusión de Pauli (Pauli,1925).

## 1.3 Sistemas de muchos electrones

Existen sistemas de muchos electrones y es posible encontrar auto-funciones aproximadas. Una de las posibilidades es reemplazar el Hamiltoniano $H$ por uno que sea solución de la ecuación de Schrödinger (1.1).

### 1.3.1 El Hamiltoniano no relativista

Aquí la función de onda, se supone que es continua con respecto a las variables espaciales y sea solución a la ecuación de onda

$$H\Psi(\boldsymbol{q_1}_{,\dots,}\boldsymbol{q_N}_{,}) = E\Psi(\boldsymbol{q_1}_{,\dots,}\boldsymbol{q_N}_{,}) \tag{1.8}$$

En donde $H$ es el operador Hamiltoniano para el sistema atómico que depende del formalismo de la mecánica cuántica y del sistema, incluyendo el modelo para el núcleo. Las funciones de onda deben ser cuadrado integrables para estados ligados, en consecuencia, la solución existe solamente para estados discretos de valor $E$ que representan la energía total del sistema.

Para los cálculos no relativistas, se puede comenzar con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1.8) incluyendo un modelo de carga nuclear puntual en el centro del sistema de coordenadas, cuyo operador Hamiltoniano es expresado por (Grant, 2007)

$$H_{NR} = \sum_{i=1}^{N} h(i) + \sum_{j>i=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^{N} \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{j>i=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{1.9}$$

Donde:

$h(i)$: operador Hamiltoniano no-relativista de un electrón $i$ que se mueve en un campo Coulomb de carga nuclear $Z$.

$r_i$: distancia electrón-núcleo.

$r_{ij}$: distancia entre el electrón $i$ y electrón $j$.

La ecuación (1.9), describe la parte cinética en el primer término, potencial en el segundo término con respecto al núcleo y el tercer término describe la energía potencial de interacción Coulomb entre los electrones que se encuentran en el sistema. En el caso no-relativista no aparecen términos de corrección al operador Hamiltoniano.

### 1.3.2 El Hamiltoniano relativista

En un tratamiento relativista de un sistema atómico aparecen términos adicionales que son necesarios, puesto que las interacciones instantáneas Coulomb electrón-núcleo y electrón-electrón no es invariante de Lorentz y no toma en cuenta las propiedades magnéticas de movimiento del electrón. Se considera que la velocidad de la luz es finita en un modelo relativista y se necesitan considerar los efectos de retardo. El punto de partida es el Hamiltoniano Dirac-Coulomb (Grant, 2007), en unidades atómicas

$$H_{DC} = \sum_{i=1}^{N} h_D(i) + \sum_{j>i=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^{N} \left( \alpha_i \cdot \boldsymbol{p_i} + V_{\boldsymbol{nuc}}(\boldsymbol{r_i}) + c^{\boldsymbol{2}}(\beta_i - 1) \right) + \sum_{j>i=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \qquad (1.10)$$

Donde:

$h_D$ : es el operador de Dirac.

$\alpha$ y $\beta$ : son las matrices de Dirac.

$\boldsymbol{p} = -i\nabla$ **:** es el operador momento del electrón.

### 1.3.3 Enfoque computacional para el cálculo de estructuras atómicas

En física atómica hay muchos métodos computacionales que generalmente están basados en métodos pertubativos o teorías variacionales y que pueden caracterizarse como no relativistas y relativistas.

Este trabajo se enfoca en un método variacional de multiconfiguración que determina una función de onda para un estado atómico en términos de una combinación lineal de configuración de funciones onda de estado. Dichos estados se construyen desde orbitales de un electrón (es decir, funciones de onda) dependientes del Hamiltoniano que se considere. Por ejemplo, si se considera un átomo liviano el efecto del tamaño nuclear es insignificante y es suficiente el tratamiento en primer orden de la teoría siendo por ejemplo el Hamiltoniano no relativista (1.9) que puede ser utilizado considerando una carga puntual para determinar los orbitales. Sin embargo, para los átomos pesados es necesario considerar los efectos del tamaño nuclear atómico y necesita un tratamiento totalmente relativista utilizando el Hamiltoniano Dirac-Coulomb (1.10) para los orbitales de un electrón y se puede añadir correcciones incluyendo efectos de electrodinámica cuántica (QED) y contribuciones Breit.

Actualmente, hay dos enfoques computacionales: el método de multiconfiguración Hartree-Fock (MCHF) con correcciones Breit-Pauli (MCHF+BP) y el método de multiconfiguración Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) con correcciones Breit y QED (MCDHF+Breit+QED). Estos dos métodos son variacionales, donde los factores radiales de los orbitales son funciones que optimizan la expresión de energía. La teoría variacional es similar y alguna de estas teorías fueron presentados en 1977 (Rabi, Zacharias, Millman, & Kusch, 1938).

En las últimas décadas se han introducido métodos sistemáticos de simples y dobles excitaciones desde un conjunto de multireferencia (MR) para generar expansiones de funciones de onda. En recientes investigaciones sobre el espectro del silicio, se han obtenido 100 niveles con un tamaño de expansión de funciones de onda de un millón (Bieron, Froese Fischer, & Jönsson 1994). El presente trabajo está restringido al cálculo de energía total de elementos pesados como oro, cobre y plata. La teoría variacional MCDHF describe el proceso de sustitución simple, doble, triple, cuádruple, péntuple y más sustituciones, para generar expansiones y un esquema del procedimiento computacional para monitorear la convergencia. Los códigos usados para ilustrar estos propósitos son ATSP2K (Froese Fischer, Tachiev, Gaigalas, & Godefroid, 2007) y GRASP2K (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013) no relativista y relativista respectivamente. Las descripciones de estos códigos se pueden encontrar en la web de manera gratuita (cpc.cs.qub.ac.uk). Los antecesores de GRASP2K son GRASP (K. G. Dyall, Grant, Johnson, Parpia, & Plummer, 1989) y GRASP92 (Parpia, Froese Fischer, & Grant, 2006) con el que se han llevado a cabo trabajos de investigación con bastante relevancia en el cálculo de energía como el trabajo de Pašteka y colaboradores (Pašteka, Eliav, Borschevsky, Kaldor, & Schwerdtfeger, 2017), calculando de manera exacta y precisa el potencial de ionización y afinidad electrónica del átomo de oro. En este trabajo se utiliza solamente GRASP2K para hallar el potencial de ionización y afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata que tambien son de importancia para el análisis de reactividad en Química.

### 1.4 Método de multiconfiguración Dirac-Hartree-Fock

Un tema importante en este trabajo es la ecuación de Dirac (Dirac, 1925) originalmente planteada para partículas libres incluyendo un potencial central de simetría esférica. En ésta investigación el potencial central dominante será el de Coulomb, para evaluar los niveles de energía y energía promedio del sistema. Los efectos QED y Breit serán añadidos al operador Hamiltoniano para los átomos con alto número atómico $Z$ como por ejemplo, Au, Cu y Ag.

La ecuación apropiada para describir partículas de spín $1/2$ como el electrón es la ecuación de Dirac (Dirac, 1925). El operador Hamiltoniano para un campo magnético externo $\boldsymbol{B}$ interactuando con el electrón con momento espinorial $\boldsymbol{\mu}$ es (Greiner & Reinhardt, 2009)

$$H^{(spín)} = \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} \tag{1.11}$$

con

$$\boldsymbol{\mu} = -\boldsymbol{S} \qquad \text{y} \qquad \boldsymbol{S} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\boldsymbol{\sigma} \tag{1.12}$$

El espín del electrón está relacionado con las matrices de Pauli ($\boldsymbol{\sigma}$) a través de la siguiente relación

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} \tag{1.13}$$

en donde $\boldsymbol{\sigma}$ representa las matrices de Pauli que tienen tres componentes:

$$\boldsymbol{\sigma} = \left(\sigma_{\boldsymbol{x}}, \sigma_{\boldsymbol{y}}, \sigma_{\boldsymbol{z}}\right) \tag{1.14}$$

Por lo tanto podemos expresar el Hamiltoniano (1.11) en términos de éstas matrices, así como

$$H = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B} \tag{1.15}$$

Esta es la ecuación que representa el espín acoplado al campo magnético. Bajo interacción electromagnética conocido como acoplamiento mínimo, se tiene el momento cinético $p_\mu \rightarrow p_\mu - A_\mu$, en donde $p_\mu$ es el momento canónico y $A_\mu$ es el cuadri-potencial electromagnético con componentes $\left(A_0(x), \boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})\right)$. El operador energía cinética es:

$$H^{(KE)} = \frac{p^2}{2m} \tag{1.16}$$

para partículas de espín $^1/_2$ el Hamiltoniano tiene la siguiente forma

$$H^{(KE)} = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})}{2m} \tag{1.17}$$

Tomando la sustitución del operador momento cinético,

$$\boldsymbol{p} \rightarrow \boldsymbol{p} - \frac{e\boldsymbol{A}}{c}$$

En la ecuación (1.16)

$$H^{(KE)} = \frac{(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})}{2m} = \frac{1}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\boldsymbol{p}-\frac{e\boldsymbol{A}}{c}\right)\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\boldsymbol{p}-\frac{e\boldsymbol{A}}{c}\right)$$
$$= \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e\boldsymbol{A}}{c}\right)^2 + \frac{i}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\boldsymbol{p}-\frac{e\boldsymbol{A}}{c}\right)\boldsymbol{x}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e\boldsymbol{A}}{c}\right)$$

Mediante un cálculo sencillo finalmente se obtiene:

$$H^{(KE)} = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e\boldsymbol{A}}{c}\right)^2 - \frac{\hbar e}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B} \tag{1.18}$$

Ahora se deriva la ecuación de onda relativista para el electrón incorporando el spín del electrón en la estructura general de la mecánica cuántica relativista.

$$E^2 = c^2p^2 + m^2c^4 \tag{1.19}$$

$$\frac{E^2}{c^2} - p^2 = m^2c^2$$

$$\left(\frac{E}{c} - \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\right)\left(\frac{E}{c} + \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\right)\phi = (mc)^2\phi \tag{1.20}$$

Reemplazando los operadores $E\ y\ p$ con la regla de correspondencia para la cuantización

$$E = i\frac{\partial}{\partial t} \tag{1.21a}$$

$$\boldsymbol{p} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla} \tag{1.21b}$$

Reemplazando en (1.20) se obtiene:

$$\left(\frac{1}{c}i\hbar c\frac{\partial}{\partial x_0} - \boldsymbol{\sigma}\cdot(-i\hbar\boldsymbol{\nabla})\right)\left(\frac{1}{c}i\hbar c\frac{\partial}{\partial x_0} + \boldsymbol{\sigma}\cdot(-i\hbar\boldsymbol{\nabla})\right)\phi = (mc)^2\phi$$

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0} + \boldsymbol{\sigma}\cdot(i\hbar\boldsymbol{\nabla})\right)\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0} - \boldsymbol{\sigma}\cdot(i\hbar\boldsymbol{\nabla})\right)\phi = (mc)^2\phi \tag{1.22}$$

en donde la ecuación (1.22) es para un electrón libre, donde la función de onda $\phi$ es de dos componentes ya que $\sigma$ es una matriz $2x2$. El interés ahora es encontrar una ecuación de onda de primer orden en la derivada temporal. Se puede definir las funciones de onda de dos componentes, una función de onda derecha $\phi^{(R)}$ e izquierda $\phi^{(L)}$(la letra R y L significan en inglés Right y Left)

$$\phi^{(R)} = \frac{1}{mc}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0} - i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\phi \tag{1.23}$$

con $\phi^{(L)} = \phi$

El número total de componentes del espinor ahora es $4$. La letras $R$ y $L$ vienen del hecho que cuando $m \to 0$, $\phi^{(R)}$ y $\phi^{(L)}$ describen un spín paralelo a la dirección de momento y anti paralelo a la dirección del momento, respectivamente. La ecuación (1.22) es ahora equivalente a:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0} - i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\phi^{(L)} = mc\phi^{(R)} \qquad (1.24a)$$

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0} + i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\phi^{(R)} = mc\phi^{(L)} \qquad (1.24b)$$

Sumando y restando estas ecuaciones (1.24 a) y (1.24 b) se obtiene resultados relevantes, primero sumando se obtiene (1.26):

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0} - i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\phi^{(L)} + \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0} + i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\phi^{(R)} = mc\phi^{(R)} + mc\phi^{(L)} \qquad (1.25)$$

$$i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\phi^{(R)} - \phi^{(L)}\right) + i\hbar\partial_0\left(\phi^{(L)} + \phi^{(R)}\right) = mc\phi^{(R)} + mc\phi^{(L)}$$

$$i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\phi^{(R)} - \phi^{(L)}\right) + i\hbar\partial_0\left(\phi^{(L)} + \phi^{(R)}\right) = mc\left(\phi^{(R)} + \phi^{(L)}\right) \qquad (1.26)$$

Ahora restando (1.24 a) y (1.24 b)

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0} - i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\phi^{(L)} - \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0} + i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\phi^{(R)} = mc\phi^{(R)} - mc\phi^{(L)} \qquad (1.27)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0}\phi^{(L)} - i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\phi^{(L)} - i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0}\phi^{(R)} - i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\phi^{(R)} = mc\phi^{(R)} - mc\phi^{(L)}$$

Factorando términos se tiene:

$$-i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\phi^{(L)} + \phi^{(R)}\right) + i\hbar\frac{\partial}{\partial x_0}\left(\phi^{(L)} - \phi^{(R)}\right) = mc\left(\phi^{(R)} - \phi^{(L)}\right) \qquad (1.28)$$

Realizando los cambios utilizando las funciones de onda $\psi_A$ y $\psi_B$ que también son solución por combinación lineal de las funciones de onda $\phi^{(R)}$ y $\phi^{(L)}$,

$$\psi_A = \phi^{(R)} + \phi^{(L)} \qquad (1.29a)$$

$$\psi_B = \phi^{(R)} - \phi^{(L)} \qquad (1.29b)$$

Reemplazando en (1.26) y (1.28) tenemos los siguientes resultados

$$i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\psi_B + i\hbar\partial_0\psi_A = mc\psi_A \qquad (1.30a)$$

$$-i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla}\psi_A + i\hbar\partial_0\psi_B = mc\psi_B \qquad (1.30b)$$

Las ecuaciones (1.30) se pueden escribir de una forma más compacta

$$\begin{pmatrix} i\hbar\partial_0 & i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla} \\ -i\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla} & -i\hbar\partial_0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_A \\ \psi_B\end{pmatrix} = mc\begin{pmatrix}\psi_A \\ \psi_B\end{pmatrix} \qquad (1.31)$$

Y definiendo las matrices $4x4$ de base en la representación de Dirac

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \qquad \text{y} \qquad \gamma^i = \begin{pmatrix} I & \boldsymbol{\sigma_i} \\ -\boldsymbol{\sigma_i} & I \end{pmatrix} \qquad (1.32)$$

Las representaciones (1.32) pueden ser escritas en forma explícita usando las expresiones de las matrices de Pauli (1.32):

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \gamma^1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ -\sigma_1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (1.33a)$$

$$\gamma^2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ -\sigma_2 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ -\sigma_3 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (1.33b)$$

Las matrices de Dirac cumplen ciertas propiedades como:

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = \gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\mu = 2g^{\mu\nu}I \qquad (1.34)$$

Con $g^{\mu\nu}$ representando al tensor métrico, este resultado se obtiene usando la propiedad de las matrices de Pauli:

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2g^{\mu\nu} \text{ con } g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (1.35)$$

Po lo tanto, los únicos anti-conmutadores que tienen valor diferente de cero son las matrices que tienen índices repetidos $\{\gamma^1, \gamma^1\}; \{\gamma^2, \gamma^2\}; \{\gamma^3, \gamma^3\}; \{\gamma^4, \gamma^4\}$. Los otros anticonmutadores son cero.

Otra de las propiedades de las matrices de Dirac es la hermeticidad, la cual implica la conjugada y transpuesta:

$$\gamma^{0^\dagger} = \gamma^0 \qquad (1.36a)$$

$$\gamma^{i\dagger} = -\gamma^{i} \tag{1.36b}$$

Finalmente la propiedad de traza de las matrices de Dirac es cero.

Así, la ecuación (1.31) se puede escribir de la siguiente forma

$$\left(i\hbar\gamma^{0}\partial_{0} + i\hbar\gamma^{i}\partial_{i}\right)\psi = mc\psi \tag{1.37}$$

Ésta es la ecuación de Dirac

$$\left(i\hbar\gamma^{\mu}\partial_{\mu}\right)\psi = mc\psi$$

$$\left(i\hbar\gamma^{\mu}\partial_{\mu} - mc\right)\psi = 0 \tag{1.38}$$

La forma (1.38), es la ecuación de Dirac que aparece en la literatura (Itzykson & Zuber, 2012; Grant 2007). Esta ecuación la construyó Dirac en donde utiliza el biespinor

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \tag{1.39}$$

La solución de Dirac, es de cuatro componentes, y tiene simetrías como paridad, inversión temporal y conjugación de carga (Itzykson & Zuber, 2012).

La ecuación (1.38), puede ser expresada como en (1.40), en donde se asocia un potencial nuclear

$$h_D(i) = c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{p}_i + c^2(\beta_i - 1) + V_{nuc}(i) \tag{1.40}$$

En la ecuación (1.40) $\alpha_i$ $y$ $\beta_i$ son las matrices de Dirac en su representación estándar. En GRASP2K, el potencial nuclear $V_{nuc}$ toma en cuenta el tamaño finito del núcleo modelado por una distribución de carga de Fermi de dos parámetros (Rabi, Zacharias, Millman, & Kusch, 1938), para tomar una densidad de carga nuclear más realista que presentaremos finalizando el capítulo. La ecuación (1.40) contiene la matriz Hamiltoniana con respecto a las bases de la función configuración de estados y tiene un rol muy importante dentro de las investigaciones de estructuras atómicas.

El primer operador Hamiltoniano que contribuye al cálculo del potencial de ionización y afinidad electrónica en los átomo de oro, cobre y plata es el Hamiltoniano de Dirac-Coulomb incluido en el paquete de programación GRASP2K (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013). Todas las interacciones dominantes en un átomo de N-electrones o iones son incluidas en este operador, desde un punto de vista relativista, ya que en un modelo no relativista no se considera la interacción electrón-electrón. El operador es representado por:

$$H_{DC} = \sum_i h_D(i) + \sum_{i<j} \left(\frac{1}{r_{ij}}\right) \tag{1.41}$$

En donde $h_D$ es (1.40) y el segundo término representa la interacción instantánea electrón-electrón de tipo Coulomb. Por lo tanto, el Hamiltoniano efectivo es:

$$H_{DC} = \sum_i c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{p}_i + c^2(\beta_i - 1) + V_{nuc}(i) + \sum_{i<j} \left(\frac{1}{r_{ij}}\right) \tag{1.42}$$

Haciendo la aproximación $u_i(r_i)$ para las interacciones electrón-electrón:

$$H_{DC} \approx \sum_i \left(c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{p}_i + c^2(\beta_i - 1) + V_{nuc}(i) + u_i(r_i)\right) \tag{1.43}$$

Lo que significa que cada electrón está en movimiento en un campo de potencial simétricamente esférico

$$V_i^C = V_{nuc}(r) + u_i(r) \tag{1.44}$$

El operador que actúa sobre el sistema de muchos electrones es el Hamiltoniano Dirac-Coulomb (1.43), cuyas soluciones son funciones de onda de la ecuación de Dirac bajo influencia de un potencial central (1.44) (I. P. Grant, 1979)

$$\psi_{nlsjm}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{r}\begin{pmatrix} P_{nlj}(r) & \Omega_{lsjm}(\theta,\varphi) \\ iQ_{n\tilde{l}j}(r) & \Omega_{\tilde{l}sjm}(\theta,\varphi) \end{pmatrix} \tag{1.45}$$

Donde:

$l$ y $s = {}^1/_2$ denotan los números cuánticos orbital y espín respectivamente.

$m_l$ y $m_s$: especifican los proyectores de $l$ y $s$ a lo largo del eje-$z$.

$P_{nlj}(r)$ y $Q_{nlj}(r)$: son funciones radiales.

$\Omega_{lsjm}(\theta,\varphi)$: son los espinores esféricos de dos componentes producido desde el acoplamiento de los armónicos esféricos $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ y las funciones espín $\chi_{m_s}^{(1/2)}$.

$$\Omega_{lsjm}(\theta,\varphi) = \sum_{m_l m_s} \left\langle l\frac{1}{2}m_l m_s \middle| l\frac{1}{2}jm \right\rangle Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}^{(1/2)} \tag{1.46}$$

con

$$\chi_{\frac{1}{2}}^{(1/2)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1/2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{1.47}$$

El acoplamiento requiere las siguientes condiciones

$$\left| l - {}^{1}/_{2} \right| \leq j \leq l + {}^{1}/_{2} \tag{1.48}$$

$$m = -j, -j+1, \dots, j-1, j \tag{1.49}$$

En el caso de un campo de simetría esférica, la función de onda es una función propia del operador de paridad, esto es

$$\hat{P} = \beta \Pi \quad \text{con} \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{1.50}$$

En donde $\Pi$ es el operador relativista de paridad que realiza la transformación de coordenadas y además tiene propiedades de hermeticidad, este operador actúa sobre un orbital relativista obteniéndose (I. P. Grant, 1979)

$$\Pi \psi_{nlm_l m_s}(r, \sigma) = \psi_{nlm_l m_s}(-r, \sigma) = (-1)^l \psi_{nlm_l m_s}(r, \sigma) \tag{1.51}$$

El operador paridad juega un papel fundamental, porque los espinores de dos componentes tienen paridad opuesta $\tilde{l}$ y $l$:

$$\tilde{l} = \begin{cases} l + 1 & para \;\; j = l + {}^{1}/_{2} \\ l - 1 & para \;\; j = l - {}^{1}/_{2} \end{cases} \tag{1.52}$$

Introduciendo el número cuántico $\kappa$ como un auto-valor del operador:

$$K = -1 - \sigma \cdot l \tag{1.53}$$

donde

$$\kappa = \begin{cases} -(l+1) & para \;\; j = l + {}^{1}/_{2} \quad k\,(negativo) \\ +l & para \;\; j = l - {}^{1}/_{2} \quad k\,(positivo) \end{cases} \tag{1.54}$$

De esta forma la auto función simplificada es:

$$\psi_{n\kappa m}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) & \Omega_{\kappa m}(\theta, \varphi) \\ iQ_{n\kappa}(r) & \Omega_{-\kappa m}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \tag{1.55}$$

En donde la dependencia del espin es representado por el numero cuántico $\kappa$. Así que

$$K \psi_{n\kappa m}(r, \theta, \varphi) = \kappa \psi_{n\kappa m}(r, \theta, \varphi) \tag{1.56}$$

Los armónicos esféricos $\Omega_{km}$ cumplen las siguientes relaciones de operadores (Ian 1970)

$$\hat{j}^2\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) = j(j+1)\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) \tag{1.57a}$$

$$\hat{j}_z\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) = m\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) \tag{1.57b}$$

$$\hat{l}^2\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) = l(l+1)\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) \tag{1.57c}$$

$$\hat{s}^2\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) = \frac{3}{4}\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) \tag{1.57d}$$

$$\hat{\pi}\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) = (-1)^l\Omega_{km}\left(\vec{r}/r\right) \tag{1.57e}$$

En donde $\hat{j}$, $\hat{j}_z$, $\hat{l}$, $\hat{s}$ y $\hat{\pi}$ son los operadores de momento angular acoplado total, momento angular en el eje $Z$, momento angular, spin y paridad, respectivamente. La relación entre la notación espectroscópica y los números cuánticos de momento angular $l, \tilde{l}, j$ y $\kappa$ se muestran en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1**: Notación espectroscópica de capas relativistas (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013).

| | $s_{1/2}$ | $p_{1/2}$ | $p_{3/2}$ | $d_{3/2}$ | $d_{5/2}$ | $f_{5/2}$ | $f_{7/2}$ | $g_{7/2}$ | $g_{9/2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $s$ | $p_-$ | $p_+$ | $d_-$ | $d_+$ | $f_-$ | $f_+$ | $g_-$ | $g_+$ |
| $l$ | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| $\tilde{l}$ | 1 | 0 | 2 | 1 | 3 | 2 | 4 | 3 | 5 |
| $j$ | $1/2$ | $1/2$ | $3/2$ | $3/2$ | $5/2$ | $5/2$ | $7/2$ | $7/2$ | $9/2$ |
| $\kappa$ | $-1$ | $+1$ | $-2$ | $+2$ | $-3$ | $+3$ | $-4$ | $+4$ | $-5$ |

Cada estado está especificado por el número cuántico $\kappa$ que está relacionado a los números cuánticos comunes. Donde $nljm$ es equivalente a $n\kappa m$.

Por lo tanto, un orbital para un electrón está representado por $|n\kappa m\rangle$, donde $n$ es el número cuántico principal, $\kappa$ el número cuántico angular relativista y $m$ el número cuántico magnético. Estos dos últimos son los valores propios simultáneos de los operadores de momento angular $\hat{j}^2$ y $\hat{j}_z$, respectivamente

$$\hat{j}^2|nkm\rangle = \hat{j}(\hat{j}+1)|nkm\rangle \tag{1.58}$$

$$\hat{j}_z|nkm\rangle = m|nkm\rangle \tag{1.59}$$

En donde las bases orto normales son generadas por

$$m = -\hat{j}, \dots, \hat{j} \text{ con } \hat{j} = \hat{l} + \hat{s} \tag{1.60}$$

Por lo tanto (1.60) se convierte en una representación irreductible del grupo de rotación $SO(3)$.

### 1.5 Configuración de funciones de estado (CFE)

Un sistema relativista de N-electrones tiene una configuración de función de estado (CFE) acoplada representado por

$$|\gamma PJM\rangle \tag{1.61}$$

Donde:

$\gamma$: especifica toda la información referente a los números de ocupación orbital de un electrón como la configuración electrónica en el acoplamiento$-jj$ y todos los nùemros cuànticos adicionales para definir la configuración de función de estado.

$P$ : paridad

$J$ : momento angular

$M$: momento magnético.

La configuración está formada por una combinación lineal de determinantes de Slater de orden $N$ construida desde los orbitales de (1.45). Además, los estados están normalizados $(\langle\gamma PJM|\gamma PJM\rangle = 1)$ (K. G. Dyall, Grant, Johnson, Parpia, & Plummer, 1989). Los estados cumplen con las siguientes operaciones de auto-valores

$$\hat{P}|\gamma PJM\rangle = P|\gamma PJM\rangle \tag{1.62a}$$

$$\hat{j}^2|\gamma PJM\rangle = J(J+1)|\gamma PJM\rangle \tag{1.62b}$$

$$\hat{j}_z|\gamma PJM\rangle = M|\gamma PJM\rangle, \qquad \text{donde } M = -J, \dots, J \tag{1.62c}$$

Para el acoplamiento estándar de la configuración de estados, primero los electrones son asignados a las subcapas con una especificación de los números de ocupación orbital representados con la condición $q(a) \leq 2j_a + 1$, donde la letra $a$ especifica la subcapa con acoplamiento$-jj$ y momento angular $J_a$ y $M_a$ , que resulta en un estado

$$\left|(j_a)^{q(a)} v_a J_a M_a\right\rangle,$$

que se puede representar de la siguiente forma

$$\Phi(\gamma JM) \equiv \left|(n_1k_1)^{w_1}\alpha_1 v_1 J_1 (n_2k_2)^{w_2}\alpha_2 v_2 J_2 J_{12} (n_3k_3)^{w_3}\alpha_3 v_3 J_3 J_{123} \dots (n_mk_m)^{w_m}\alpha_m v_m J_m J M_J\right\rangle \tag{1.63}$$

En donde se recalca que $\gamma$ representa la configuración del electrón en acoplamiento$-jj$ y todos los números cuánticos adicionales se necesitan para completar el estado especìfico.

En la Tabla 1.2, se presenta los valores permitidos de los números cuánticos $v$ y $J$ para un valor de $j^{q*}$(K. G. Dyall, Grant, Johnson, Parpia, & Plummer, 1989);

**Tabla 1.2.** Estados permitidos de $j^q$ para los valores de $j = \frac{1}{2} - \frac{9}{2}$, los números de ambigüedad y el momento angular son etiquetados por $v$ y $J$ (Parpia et al., 2006).

| | $q$ | $v$ | $J$ |
|---|---|---|---|
| $j = \frac{1}{2}$ | 0,2 | 0 | 0 |
| | 1 | 1 | $\frac{1}{2}$ |
| $j = \frac{3}{2}$ | 0,4 | 0 | 0 |
| | 1,3 | 1 | $\frac{3}{2}$ |
| | 2 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2 |
| $J = \frac{5}{2}$ | 0,6 | 0 | 0 |
| | 1,5 | 1 | $\frac{5}{2}$ |
| | 2,4 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2,4 |
| | 3 | 1 | $\frac{5}{2}$ |
| | | 3 | $\frac{3}{2}, \frac{9}{2}$ |
| $J = \frac{7}{2}$ | 0,8 | 0 | 0 |
| | 1,7 | 1 | $\frac{7}{2}$ |
| | 2,6 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2,4,6 |
| | 3,5 | 1 | $\frac{7}{2}$ |
| | | 3 | $\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{15}{2}$ |
| | 4 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2,4,6 |
| | | 4 | 2,4,5,8 |
| $j = \frac{9}{2}$ | 0,10 | 0 | 0 |
| | 1,9 | 1 | $\frac{9}{2}$ |
| | 2,8 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2,4,6,8 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 3,7 | 1 | $\frac{9}{2}$ |
| | | 3 | $\frac{3}{2},\frac{5}{2},\frac{7}{2},\frac{9}{2},\frac{11}{2},\frac{13}{2},\frac{15}{2},\frac{17}{2},\frac{21}{2}$ |
| | 4,6 | 0 | 0 |
| | | 2 | 2,4,6,8 |
| | | 4 | $0,2,3,4^2,5,6^2,7,8,9,10,12$ |
| | 5 | 1 | $\frac{9}{2}$ |
| | | 3 | $\frac{3}{2},\frac{5}{2},\frac{7}{2},\frac{9}{2},\frac{11}{2},\frac{13}{2},\frac{15}{2},\frac{17}{2},\frac{21}{2}$ |
| | | 5 | $\frac{1}{2},\frac{5}{2},\frac{7}{2},\frac{9}{2},\frac{11}{2},\frac{13}{2},\frac{15}{2},\frac{17}{2},\frac{19}{2},\frac{25}{2}$ |

Por lo tanto, la subcapa de momento angular etiquetadas como $J_1$ y $J_2$ son acoplados a un momento angular llamado $X_1$, que simultáneamente está acoplado al momento angular $J_3$ para dar un resultado de $X_2$ y así continúa el acoplamiento hasta que todas las subcapas hayan sido acopladas resultando un momento angular total $J$. El acoplamiento se puede expresar de la siguiente forma

$$\left(\dots\left((J_1J_2)X_1J_3\right)X_2\dots\right)J \tag{1.64}$$

La distribución de los electrones entre las subcapas da como consecuencia la formación de las funciones de configuración de estado y cambiando la secuencia de acoplamiento no se altera porque son ortogonales. Es importante mencionar que GRASP2K siempre trabaja con la configuración de funciones de estado descritas anteriormente. Sin embargo, existe la posibilidad de que el usuario pueda expresar tal configuración diferente al estándar (K. G. Dyall, Grant, Johnson, Parpia, & Plummer, 1989).

### 1.6 Función de estado atómico y ecuación de valores propios

La combinación lineal de las funciones de configuración de estado relativistas $jj$ −acopladas forman el estado atómico compartiendo los valores comunes de los números cuánticos $P, J$ y $M$

$$|\Psi\rangle = |\Gamma PJM\rangle = \sum_{r=1}^{n} c_{r\Gamma}\,|\gamma_{\mathrm{r}}PJM\rangle \tag{1.65}$$

Los coeficientes mixtos $c_{r\Gamma}$ se combinan en un vector columna denotada por $\boldsymbol{c}_\Gamma \equiv \{c_{r\Gamma}, r = 1,\dots,n_c\}$. Por lo tanto, el estado $|\Gamma PJM\rangle$ es representado mediante las funciones de configuración de estados mediante la base $|\gamma_{\mathrm{r}}PJM\rangle$, en donde $r = 1,\dots,n_c$. En este trabajo se utilizará el enfoque de interacción de configuración. Por lo tanto, los coeficientes de expansión $c_{r\Gamma}$ son parámetros variacionales y pueden ser determinados por el método

de Rayleigh-Ritz (K. G. Dyall, Grant, Johnson, Parpia, & Plummer, 1989). Las funciones de estado atómico son ortogonales, por lo tanto, se tiene la condición

$$\left(\boldsymbol{c}_{\Gamma_i}\right)^{\dagger}\boldsymbol{c}_{\Gamma_j} = \delta_{ij} \tag{1.66}$$

La ecuación (1.40) contiene la matriz hamiltoniana con respecto a las bases de la función configuración de estados y tiene un rol muy importante dentro de las investigaciones de estructuras atómicas.

Los operadores compatibles con la mecánica cuántica son matrices $4x4$ representados por $\mathrm{O}$, que pueden ser seleccionadas en dos bloques como los valores de la matriz $\beta$, esto es

$$\mathrm{O} = \begin{pmatrix} \mathrm{O}_{1,1} & \mathrm{O}_{1,-1} \\ \mathrm{O}_{-1,1} & \mathrm{O}_{-1,-1} \end{pmatrix} \tag{1.67}$$

Este operador puede ser dividido en dos clases:

Par: $\begin{pmatrix} \mathrm{O}_{1,1} & 0 \\ 0 & \mathrm{O}_{-1,-1} \end{pmatrix}$ Impar: $\begin{pmatrix} 0 & \mathrm{O}_{1,-1} \\ \mathrm{O}_{-1,1} & 0 \end{pmatrix}$

Utilizando estos operadores se puede calcular elementos de matriz del operador del sistema atómico, el Hamiltoniano Dirac-Coulomb (Grant, 2007).

El cálculo de la ecuación (1.43) es una muy buena aproximación en los resultados, pero se puede añadir correcciones de alto orden que serán muy útiles en este trabajo, siendo la interacción de Breit y las correcciones radiativas QED (Grant, 2007). Dichas correcciones son añadidas al Hamiltoniano Dirac-Coulomb como una contribución a los elementos de matriz. Utilizando la expansión de los orbitales (1.59), la energía del estado atómico $\Gamma$ es:

$$E_{\Gamma}^{DC} = \left\langle \Gamma PJM \middle| \widehat{H}^{DC} \middle| \Gamma PJM \right\rangle \tag{1.68}$$

Representando en función de las funciones de estado atómico, la expresión (1.68) equivale a

$$E_{\Gamma}^{DC} = (\boldsymbol{c}_{\Gamma}^{DC})^{\dagger}\left\langle \Gamma PJM \middle| \widehat{H}^{DC} \middle| \Gamma PJM \right\rangle \boldsymbol{c}_{\Gamma}^{DC}$$

$$E_{\Gamma}^{DC} = (\boldsymbol{c}_{\Gamma}^{DC})^{\dagger}\widehat{\boldsymbol{H}}^{\boldsymbol{DC}}\boldsymbol{c}_{\Gamma}^{DC} \tag{1.69}$$

Los elementos de matriz $\widehat{\boldsymbol{H}}^{\boldsymbol{DC}}$ son

$$H_{rs}^{DC} = \left\langle \gamma_r PJM \middle| \widehat{H}^{DC} \middle| \gamma_s PJM \right\rangle \tag{1.70}$$

La energía correspondiente al Hamiltoniano Dirac-Coulomb $E_{\Gamma}^{DC}$ (1.69) es estacionaria respecto a las variaciones de parámetros en los coeficientes mixtos por la condición (1.66)

que lleva al problema de valor propio para los coeficientes mixtos. Entonces, se estable la relación

$$\left(\widehat{\boldsymbol{H}}^{\boldsymbol{DC}} - E_{\Gamma}^{DC}\mathbf{I}\right)\boldsymbol{c}_{\Gamma}^{DC} = 0 \tag{1.71}$$

En donde $\mathbf{I}$ es el operador unitario de orden $\boldsymbol{n_c} x\, \boldsymbol{n_c}$ (K. G. Dyall, Grant, Johnson, Parpia, & Plummer, 1989), la ecuación (1.71) que describe la energía de un átomo en un estado $\Gamma$ dado por una función de estado atómico de la forma (1.69). Cada elemento de matriz $\widehat{\boldsymbol{H}}^{\boldsymbol{DC}}$ se puede escribir en base a las integrales de Slater (Ian 1997). Aplicando el principio variacional al funcional de energía:

$$\mathcal{F}(\{\boldsymbol{c}\},\{P\},\{Q\};\gamma_r PJM) \equiv \left\langle \Psi \middle| \widehat{H}^{DC} \middle| \Psi \right\rangle + \sum_{ab} \delta_{\kappa_a \kappa_b}\, \lambda_{ab} \mathcal{C}_{ab} \tag{1.72}$$

Donde $a$ y $b$ representan las funciones radiales de un electrón para un conjunto orto normal de orbitales-spín.

Se introducen los multiplicadores de Lagrange $\lambda_{ab}$ para los orbitales $a$ y $b$ para restringir las variaciones en la función de un electrón $(\delta P_{n\kappa}, \delta Q_{n\kappa})$, $\mathcal{C}_{ab}$ representa la restricción de ortonormalidad radial

$$\mathcal{C}_{ab} \equiv \int [P_a(r)P_b(r) + Q_a(r)Q_b(r)]dr - \delta_{n_a n_b} = 0 \tag{1.73}$$

El funcional de energía $\mathcal{F}$ con el operador Dirac-Coulomb puede ser expresado en términos de coeficientes spin-angular e integrales radiales

$$\left\langle \Psi \middle| \widehat{H}^{DC} \middle| \Psi \right\rangle = H_{rs}^{DC} = \sum_{abcd;k} V_{rs}^{k}(abcd) R^{k}(abcd) + \sum_{ab} T_{rs}\,(ab)\mathrm{I}(ab) \tag{1.74}$$

Donde $r$ y $s$ representan a los electrones involucrados en la configuración de funciones de estado, además $\mathrm{I}(ab)$ es la parte radial del Hamiltoniano de un electrón como en (1.64) y $R^k(abcd)$ es la integral de Slater, mientras que $T_{rs}$ y $V_{rs}^k$ depende de las capas abiertas especificadas con los parámetros $a, b, c\ y\ d$:

$$T_{rs} = \sum_{rs} T_{rs}(ab) c_{r\Gamma} c_{s\Gamma}$$

$$V_{rs}^{k} = \sum_{rs} V_{rs}^{k}(abcd) c_{r\Gamma} c_{s\Gamma}$$

son contribuciones de todas las interacciones entre las funciones de estado de configuración.

Las interacciones de un cuerpo son dados por los coeficientes angulares $T_{rs}$, las interacciones de dos cuerpos son representados por $V_{rs}^{k}$ y las integrales radiales $\mathrm{I}(ab)$ son representados como en (K. G. Dyall, Grant, Johnson, Parpia, & Plummer, 1989), esto es,

$$\mathrm{I}(ab) = \delta_{k_a k_b} \int_0^\infty dr \left[ c \left( Q_{n_a k_a}(r) P'_{n_b k_b}(r) - P_{n_a k_a}(r) Q'_{n_b k_b}(r) \right) - 2c^2 Q_{n_a k_a} Q_{n_b k_b} + \frac{c k_b}{r} \left( P_{n_a k_a}(r) Q_{n_b k_b}(r) + Q_{n_a k_a}(r) P_{n_b k_b}(r) \right) + V_{nuc}(r) \left( P_{n_a k_a}(r) P_{n_b k_b}(r) + Q_{n_a k_a}(r) Q_{n_b k_b}(r) \right) \right] \quad (1.75)$$

Donde, en general $f' \equiv \frac{df}{dr}$ son las integrales de Slater, ellas son producidas por la interacción de dos cuerpos, es decir en (1.74):

$$R^k(abcd) = \int_0^\infty dr \left[ \left( P_{n_a k_a}(r) P_{n_c k_c}(r) + Q_{n_a k_a}(r) Q_{n_c k_c}(r) \right) \frac{1}{r} Y^k(bd; r) \right] \quad (1.76)$$

Donde las funciones Hartree $Y$ (Froese-Fischer, & Brage, 1997) son definidas por la expresión de los polinomios de Legendre

$$Y^k(ab; r) = r \int_0^\infty ds \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \left( P_{n_a k_a}(s) P_{n_b k_b}(s) + Q_{n_a k_a}(s) Q_{n_b k_b}(s) \right) \quad (1.77)$$

Donde $r_< = min(r_1, r_2)$ y $r_> = max(r_1, r_2)$ son los polinomios asociados de Legrende. Los coeficientes spin-angulares que aparecen en (1.74) pueden ser calculados utilizando expresiones algebraicas desde los elementos de matriz adaptadas para las integrales spin-angular en acoplamiento$-jj$, involucrando cálculos reducidos de configuraciones de estado y reduciendo completamente los elementos de matriz de tensores dobles (Grant, 2007).

Si se requiere solamente la contribución diagonal de los elementos de matriz Hamiltoniana se puede expresar así

$$H_{rr}^{DC} = \sum_{a=1}^{n_w} \left( q_r(a) \mathrm{I}(aa) + \sum_{b \geq a}^{n_w} \sum_{k=0,2,\ldots}^{k_0} f_r^k(ab) F^k(ab) + \sum_{b>a}^{n_w} \sum_{k=k_1.k_1+2,\ldots}^{k_2} g_r^k(ab) G^k(ab) \right) \quad (1.78)$$

La expresión $q_r(a)$ es la ocupación de un orbital representado por $a$ en la configuración de funciones de estado y las expresiones $F^k(ab)$ y $G^k(ab)$ son expresiones que son casos especiales de las integrales de Slater, esto es

$$F^k(ab) = R^k(abab) \quad (1.79)$$

$$G^k(ab) = R^k(abba) \tag{1.80}$$

Los límites de los números cuánticos relativistas $k_0, k_1$ y $k_2$ están dadas por

$$k_0 = (2j_a - 1)\delta_{ab} \tag{1.81a}$$

$$k_1 = \begin{cases} |j_a - j_b|, & si\ k_a k_b > 0, \\ |j_a - j_b| + 1, & si\ k_a k_b < 0; \end{cases} \tag{1.81b}$$

$$k_2 = \begin{cases} j_a + j_b, & si\ j_a + j_b - k_1\ es\ incluido \\ j_a + j_b - 1, & de\ otra\ forma \end{cases} \tag{1.81c}$$

Los coeficientes angulares son representados por $g_r^k(ab)$ y $f_r^k(ab)$ los mismos que siempre son de la forma

$$f_r^0(aa) = \frac{1}{2} q_r(a)(q_r(a) - 1) \tag{1.82}$$

$$f_r^0(ab) = q_r(a) q_r(b) \tag{1.83}$$

Existen otros valores para los coeficientes, pero con la condición de que $k > 0$ y $q_r(a) = 2j_a + 1$ ó $q_r(b) = 2j_b + 1$ y son representados por

$$f_r^k(ab) = -\frac{1}{2}\left(q_r(a) C(a,k,a)\right)^2 \delta_{ab} \tag{1.84}$$

$$g_r^k(ab) = -q_r(a) q_r(b) C^2(a,k,b) \tag{1.85}$$

$$C(a,k,b) = \begin{pmatrix} j_a & k & j_b \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \tag{1.86}$$

Ahora, cuando $k > 0$ y $q_r(a) < 2j_a + 1$ y $q_r(b) < 2j_b + 1$, se obtiene:

$$f_r^k(ab) = V_{rr}^k(abab) \tag{1.87}$$

$$g_r^k(ab) = V_{rr}^k(abba) \tag{1.88}$$

Para los elementos de matriz no diagonales que cumplan con la condición $r \neq s$, el Hamiltoniano tiene la forma

$$H_{rs}^{DC} = \sum_{abcd} \sum_k V_{rs}^k(abcd) R^k(abcd) + \sum_{ab} T_{rs}(ab) \mathrm{I}(ab) \tag{1.89}$$

Las ecuaciones de la Multiconfiguración Dirac-Coulomb-Hartree-Fock (MCDHF) se pueden derivar teniendo en cuenta que la energía del átomo es estacionaria con condiciones de ortogonalidad en los orbitales y los vectores coeficientes mixtos de la configuración de

estado. Mediante el método de los multiplicadores de Lagrange (Grant, 2007; pp 414-415) se obtiene el funcional

$$J[u_1, \dots u_{NW}, \boldsymbol{c}] = \sum_{r=1}^{NCF} \sum_{s=1}^{NCF} d_{rs}\, H_{rs} + \sum_{A} \sum_{B} (1 - \delta_{ab})\, \lambda_{ab}(a|b) \tag{190}$$

Donde: $NCF$ es la dimesión del conjunto de configuración de estado.

$NW$: es el número de orbitales.

$u_1$: representa el espinor radial de la subcapa $a$.

Los coeficientes de $d_{rs}$ son pesos generalizados expresados por

$$d_{rs} = \frac{d \sum_{i=1}^{n_L} (2J_i + 1)\, c_{ri} c_{si}}{d \sum_{i=1}^{n_L} (2J_i + 1)} \tag{1.91}$$

Donde:

El número real $c_{ri}$: mezcla los coeficientes, representando los componentes del vector columna $\boldsymbol{c}_r$, que expresan la composición de las configuraciones de estado de la configuración de estado atómico $\Gamma_r$, mientras que $(a|b)$ es la integral de ortogonalidad

$$(a|b) = \int_0^\infty u_a^\dagger(r) u_b(r) dr \tag{1.92}$$

Por otro lado $\lambda_{ab} = \lambda_{ba}$ son los multiplicadores de Lagrange contribuyendo solamente cuando se cumple la condición $\kappa_a = \kappa_b$. La suma sobre $i$ se ejecuta sobre un conjunto de auto-valores $n_L$ del operador Hamiltoniano y considerando que este operador es real y simétrico en este cálculo siendo su i-ésimo auto valor

$$E_i = \sum_{rs} c_{ri} c_{si}\, H_{rs} \tag{1.93}$$

De esta forma, en (1.90) se puede interpretar como una suma ponderada sobre $n$ auto-valores de $n_L$:

$$\sum_{r=1}^{NCF} \sum_{s=1}^{NCF} d_{rs}\, H_{rs} = \frac{\sum_{i=1}^{n_L} (2J_i + 1)\, E_i}{\sum_{i=1}^{n_L} (2J_i + 1)} \tag{1.93}$$

Ahora se aplica el método variacional a la funcional $J$ obteniendo la ecuaciones integro-diferenciales de MCDHF ( Grant 2007; pp 516):

$$-\frac{Z_{nuc}(r)-Y(a;r)}{r}P_a(r)+c\left(-\frac{d}{dr}+\frac{\kappa_a}{r}\right)Q_a(r)-\epsilon_{aa}P_a(r)=-X_{+1}(a;r) \qquad (1.94a)$$

$$c\left(-\frac{d}{dr}+\frac{\kappa_a}{r}\right)P_a(r)+\left(-2mc^2-\frac{Z_{nuc}(r)-Y(a;r)}{r}\right)Q_a(r)-\epsilon_{aa}Q_a(r)=-X_{-1}(a;r) \quad (1.94b)$$

Estas ecuaciones integro-diferenciales fueron solucionadas por Grant (Grant, 2007) escribiendo las expresiones (1.94) como

$$c\mathbb{J}\frac{dU}{dt}+(\mathbb{W}[U]-\mathbb{E}r)U(t)=0 \qquad (1.95)$$

Con las condiciones

$$U(0)=U_0 \qquad (1.96)$$

$$\lim_{t\to\infty}U(t)\to 0 \qquad (1.97)$$

Donde $U(t)$ es:

$$U(t)=\begin{pmatrix} u_1(t) \\ \vdots \\ u_{NW}(t)\end{pmatrix} \qquad (1.98)$$

Con dimensiones $2xNW$. Además, la matriz $\mathbb{E}$ es de dimensiones $2xNW$ que tiene los elementos de matriz

$$\Lambda=\mathbb{Q}\mathbb{E} \qquad (1.99)$$

$$\mathbb{Q}=diag\{\bar{q}_1 I_2,\dots,\bar{q}_{NW}I_2\} \qquad (1.100)$$

$$\mathbb{J}=diag(J,\dots,J) \qquad (1.101)$$

Donde $I_2$ es una matriz unitaria de dimesiones $2x2$ y $J$ es definido como:

$$J=-i\sigma^2=\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0\end{pmatrix} \qquad (1.102)$$

La matriz $\mathbb{W}[U]$ tiene bloques diagonales:

$$\mathbb{W}_{aa}[U]=\begin{pmatrix} -Z_{nuc}(r) & -c\kappa_a \\ -c\kappa_a & 2c^2r-Z_{nuc}(r)+Y(a;r)\end{pmatrix} \qquad (1.103)$$

Y bloques fuera de la diagonal

$$\mathbb{W}_{ab}[U] = -\sum_{k}\left\{x^k(ab)Y^k(ab;r) - (1-\delta_{ab})\sum_{cd} x^k\,(abcd)Y^k(cd;r)\right\}I_2 \qquad (1.103)$$

Por último se formula la ecuación secular:

$$[\boldsymbol{H} - E_\Gamma]c_\Gamma = 0 \qquad (1.104)$$

La ecuación (1.104) está sujeta a condiciones de ortogonalidad orbital. El código GRASP2K resuelve la ecuación secular y las ecuaciones integro-diferenciales (Grant 2007;pp 402). En este trabajo de investigación se utiliza el método de campo auto-consistente (OL) MCDHF, que implica usar el tipo de cálculo $E(OL)$, por lo tanto, los pesos de las configuraciones de estado $d_{rs}$ definidos en (1.91) son dependientes de los coeficientes $c_{ri}$ y $c_{si}$ . El ciclo iterativo requiere la evaluación de la matriz Hamiltoniana de Dirac-Coulomb en base a las configuraciones de estado resultando la diagonalización. Los auto-valores y energías se producen como parte del proceso auto-consistente de E(OL).

### 1.7 El modelo nuclear

De acuerdo a la aproximación más realista de la distribución de carga nuclear $\rho_{nucl}(r)$ para un modelo esférico simétrico, se puede calcular el potencial nuclear desde (K. G. Dyall, Grant, Johnson, Parpia, & Plummer, 1989)

$$-rV_{nuc}(r) = 4\pi\left(\int_0^r \rho(s)s^2ds + r\int_r^\infty \rho(s)sds\right) \qquad (1.105)$$

El modelo de bola-esférica afirma que:

$$\rho_{nuc}(r) = \begin{cases}\rho_0, & si\ r \le r_{nuc},\\ 0, & si\ r > r_{nuc}\end{cases} \qquad (1.106)$$

donde la densidad nuclear está basada en un solo parámetro que es el radio nuclear $r_{nuc}$.

Uno de los modelos para la densidad de carga nuclear más realista es la distribución de dos parámetros de Fermi (Fullerton & Rinker, 1976), representado como

$$\rho_{nuc}(r) = \frac{\rho_0}{1+e^{(r-c)/a}} \qquad (1.107)$$

$$a = 4t\ln(3)$$

Donde:

$c$: representa el radio de carga media.

$r$: toma dependencia en $r_{nuc}(r) = 0.5\rho_0$; que proporciona una media para el radio nuclear.

$t$: es el espesor.

El intervalo de $\rho_{nuc}(r)$ esta entre $0.9\rho_0$ a $0.1\,\rho_0$.

### 1.8 Correcciones Breit y QED

El operador involucrado en la ecuación de auto-valores es el Hamiltoniano Dirac-Coulomb (1.43), cuyos resultados puede que no sean próximos a los valores esperados al momento de comparar con los valores experimentales, para esto, GRASP2K ha incorporado operadores que contribuyan a la corrección de los resultados del operador Dirac-Coulomb, puesto que se trata de describir sistemas de muchos electrones con precisión. Las correcciones Breit y QED son calculadas utilizando los orbitales MCDHF mediante el operador Dirac-Coulomb y aplicando el método de interacción de configuración que consiste en diagonalizar el operador, incluyendo las correcciones deseadas. GRASP2K incorpora las correcciones más relevantes, el Hamiltoniano de interacción transversal del fotón (I. P. Grant, McKenzie, Norrington, Mayers, & Pyper, 1980), basado en la teoría de perturbación de la constante de estructura fina $\alpha$ a segundo orden $\alpha^2$

$$H_{TP} = -\sum_{j>i=1}^{N}\left[\frac{\boldsymbol{\alpha_i}\cdot\boldsymbol{\alpha_j}\cos(\omega_{ij}r_{ij}/c)}{r_{ij}} + (\alpha_i\cdot\boldsymbol{\nabla})(\alpha_j\cdot\boldsymbol{\nabla})\frac{\cos(\omega_{ij}r_{ij}/c)-1}{\omega_{ij}^2 r_{ij}/c^2}\right] \quad (1.108)$$

Donde:

**$\boldsymbol{\nabla}$:** representa el operador involucrado con la diferencia

$$\boldsymbol{r_{ij}} = \boldsymbol{r_i} - \boldsymbol{r_j} \quad (1.109)$$

$$r_{ij} = |\boldsymbol{r_{ij}}| \quad (1.110)$$

En QED, el intercambio de fotones virtuales entre dos electrones es representado por la frecuencia $\omega_{ij} = {|\epsilon_1 - \epsilon_2|}/{c}$, esto en el gauge Coulomb que puede ser interpretado en términos de diferencia de energía de un electrón orbital. La interacción transversal puede ser aproximada a bajas frecuencias de intercambio, es decir, $\omega_{ij} \to 0$, en efecto (1.108) puede convertirse en la interacción de Breit (Breit, 1929).

$$H_{Breit} = -\sum_{j>i=1}^{N}\frac{1}{2r_{ij}}\left[(\boldsymbol{\alpha_i}\cdot\boldsymbol{\alpha_j}) + \frac{(\boldsymbol{\alpha_i}\cdot\boldsymbol{r_{ij}})(\boldsymbol{\alpha_j}\cdot\boldsymbol{r_{ij}})}{r_{ij}^2}\right] \quad (1.111)$$

Cuya contribución a los elementos de matriz $H_{DC}$ es,

$$H_{rs}^{Breit} = \sum_{abcd}\sum_{k\tau} V_{rs}^{k\tau}(abcd)S^{k\tau}(abcd) \quad (1.112)$$

En donde el índice $\tau$ toma valores de $1, \ldots, 6$ que enumera a los seis tipos de integrales radiales $S^{kr}(abcd)$. Tales integrales pueden encontrarse explícitamente en (I. P. Grant, McKenzie, Norrington, Mayers, & Pyper, 1980).

Además de la corrección de la interacción de Breit al Hamiltoniano Dirac-Coulomb, existen términos adicionales que no pueden ser escritos mediante operadores, tal como la auto-energía de los electrones (Mohr, Plunien, & Soff, 1998; I. P. Grant, McKenzie, Norrington, Mayers, & Pyper, 1980) que describe la interacción del electrón con su propio campo de radiación expresado por

$$\Delta E_{SE} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)\frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} F(nk, Z\alpha) \tag{1.114}$$

En donde la función $F(nk, Z\alpha)$ es una variación lenta de $Z\alpha$. Las contribuciones al Hamiltoniano Dirac-Coulomb son puramente diagonales y son representados por

$$E_{rr}^{AE} = \sum_{a=1}^{n_w} q_r(a) E_{n_a k_a}^{AE} \tag{1.114}$$

Donde:

$$E_{n_a k_a}^{AE} = \frac{\left(Z_a^{ef}\right)^4}{\pi c^3 n^3} \begin{cases} F_{n_a k_a}\left(Z_a^{ef}/_c\right), & 1s, 2s, 2p_{1/2}, y\ 2p_{3/2} \\ F_{2k_a}\left(Z_a^{ef}/_c\right), & ns, np_{1/2}, y\ np_{3/2} \end{cases} \tag{1.115}$$

En este trabajo de investigación, la auto-energía de los electrones es evaluada teniendo en cuenta que es para sistemas hidrogenoides, mediante las tablas publicadas por Mohr (Mohr, 1974; Mohr, 1975; Mohr, 1982). Esta corrección radiativa puede ser representado por medio del diagrama de Feynman, como se observa en la Figura 1.1.

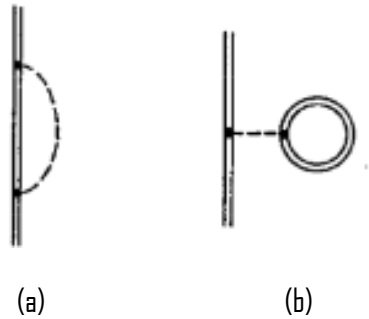


**Figura 1.1**: Los diagramas de Feynman correspondientes a las correcciones de radiación de orden más bajo a los niveles de energía en un sistema hidrogenoide. Los diagramas en

(a) y (b) corresponden a la auto-energía del electrón y la polarización de vacío, respectivamente (Mohr, 1974).

En la Figura 1.1 la línea doble representa la propagación de un electrón en un campo de Coulomb externo estático con el número de carga nuclear $Z$ (Mohr, 1974). Otra corrección QED de importancia para GRASP2K es la corrección de la polarización de vacío, que se representa mediante el diagrama de Feynman en la Figura 1.1 (b) que está relacionado a la creación y aniquilación de un par virtual positrón-electrón en el campo nuclear, es decir, en la interacción electrón-núcleo. La polarización del vacío es representada como una corrección al potencial de Coulomb, que contiene contribuciones de polarización al vacío de segundo y cuarto orden en la teoría de perturbaciones QED. Se considera la distribución de carga nuclear, representada por $\rho(r)$, para la cual el potencial (Uehling, 1935) puede ser expresado como

$$V_{Uehl} = -\frac{2\alpha^2}{3r}\int_0^\infty r'\rho(r')[K_0(2c|r-r'|) - K_0(2c|r+r'|)]dr' \qquad (1.116)$$

en donde

$$K_0(x) = \int_1^\infty e^{-xt}\left(\frac{1}{t^3} + \frac{1}{3t^5}\right)\sqrt{t^2-1}dt \qquad (1.117)$$

Los valores de la función $K_0$ han sido evaluados por Fullerton y Rinker (Hofstadter, Fechter, & McIntyre, 1953).

En este caso la contribución al Hamiltoniano Dirac-Coulomb es diagonal y los valores son extraídos de tablas (Fullerton & Rinker, 1976) representada por

$$H_{rr}^{VP} = \sum_{a=1}^{n_w} q_r(a)\int_0^\infty drV^{Uehl}(r)\left(P_{n_a k_a}^2(r) + Q_{n_a k_a}^2(r)\right) \qquad (1.118)$$

De esta manera se obtiene el Hamiltoniano total para GRASP2K y originalmente en GRASP en 1996 de acuerdo a la teoría explicada. Por lo tanto, el operador Hamiltoniano que se evalúa para cada átomo en este trabajo es

$$H_{DC+BREIT+QED} = H_{CD} + H_{BREIT} + H_{SE} + H_{VP} \qquad (1.119)$$

Estas correcciones no son perturbativas y no afectan a las funciones de onda, de esta forma GRASP2K incorpora las correcciones a todos los elementos de matriz del Hamiltoniano (1.119).

Un enfoque relativista complementario basado en la interacción de configuración, consiste en diagonalizar la matriz de interacción Hamiltoniana (1.121), que lleva a una función de estado atómico de la forma (1.65) en una base de configuración de funciones de estado

$jj$ –acoplada basada en los espinores de Dirac, cuyas componentes radiales son calculadas desde las funciones de onda de la multiconfiguración no-relativista Hartree-Fock (Ian P. Grant & Quiney, 1988), utilizando la aproximación de Pauli

$$P_{n\kappa}(r) = P_{nl}^{MCHF}(r) \tag{1.120}$$

$$Q_{n\kappa}(r) \approx \frac{\alpha}{2}\left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) P_{nl}^{MCHF}(r) \tag{1.121}$$

Estos orbitales son ortonormalizados.

# CAPÍTULO 2

## Análisis de GRASP: Un programa de estructura atómica relativista de propósito general

### 2.1 Introducción

El código GRASP (K.G. Dyall, Grant, Johnson, Parpia, & Plummer, 1989) tiene éxito gracias a muchos años de trabajo de F.A. Parpia y I. P. Grant de la Universidad de Oxford, ahora llamado GRASP2K (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013), publicado en 2013. Este código está escrito en el lenguaje de programación FORTRAN 77 y 95. El

programa GRASP2K se asienta en los problemas de cálculos de niveles de energía atómica y energías totales promedio, nivel de energìa de los orbitales, transiciones radiativas y otras propiedades atómicas con un formalismo relativista. El código describe un conjunto de programas que pueden utilizarse para la configuración de cálculos de estructura atómica relativista con una multiconfiguración de funciones de estado basada en la multiconfiguración Dirac-Hartree-Fock (MCDF) y algunos códigos publicados en 1980, que han sido usados en paquetes de computación como los sistemas de configuración múltiple Dirac- Fock de (Desclaux, 1975; I. P. Grant, 1979). En la figura 2.1 se muestra un esquema de los antescedentes de GRASP2K como una introducción.

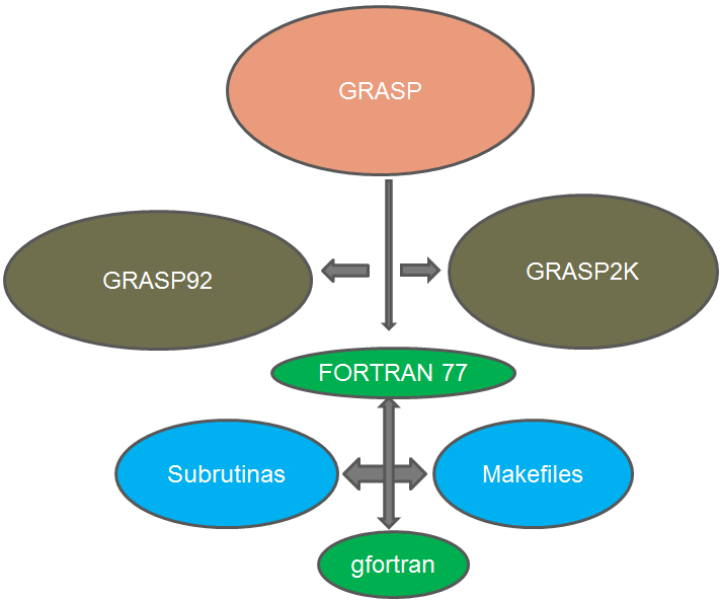


**Figura 2.1** Paquete de programación GRASP: Un programa de estructura atómica relativista de propósito general.

El enfoque que se presentó en el capìtulo 1 es el método variacional de Multiconfiguración Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) con correcciones Breit y QED. En principio no hay problemas en los cálculos de estructura atómica de muchos electrones con precisión arbitraria usando electrodinámica cuántica relativista (Grant, 2007). La teoría fundamental en la cual está basado el programa es la electrodinámica cuántica y el software está implementado con métodos numéricos de diferencia finita (Grant, 2007), un conjunto de programas que puede ser utilizado para propósitos generales que consiste de un modelo del átomo con un núcleo, la nube electrónica y la interacción entre estos constituyentes. Este trabajo utiliza la teoría MCDHF para calcular los niveles de energía y energía total promedio de los átomos neutros de oro, cobre y plata; posteriormente los iones de los respectivos átomos.

El programa calcula la ecuación de auto valores (1.104) para el operador Hamiltoniano Dirac-Coulomb, sin embargo uno puede añadir correcciones del tipo QED (1.111), (1.114)

y (1.116) a los niveles de energía para que puedan aproximarse a los valores experimentales publicados en revistas indexadas.

## 2.2 Parámetros en el paquete GRASP2K

La versión del programa GRASP2K está basada en un conjunto de parámetros que se definen en el archivo *parameter.def* cuyos valores se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Valores de los parámetros actuales (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013).

| Planta | Significado o valor | Valor presente | Valor máximo |
|---|---|---|---|
| KEYORB | Clave de codificación de índice integral | 121 | 215 |
| NNNP | Máximo número de puntos de tabulación radial | 590 | |
| NNN1 | NNNP+10 | | |
| NNNW | Máximo número de subcapas relativistas | 120 | 214 |
| NNNWM1 | NNNW-1 | 119 | 213 |
| NNNWM2 | NNNW-2 | 118 | 212 |
| NNNWP | INT(NNNW/4) | 30 | 54 |
| NNNQN | Máxima cantidad de números cuánticos para completar especificando el acoplamiento | 10 | |
| NNNTJV | Máximo número de diferentes valores $J$ | 10 | |

Los archivos *make* fueron modificados para buscar el archivo *parameter.def.* Los parámetros mostrados en la Tabla (2.1) se utilizan frecuentemente para aumentar el rango de matrices y la ocupación de memoria.

La parte radial de las funciones de onda en GRASP2K es determinada por el parámetro NRT representando el primera celda diferente de cero, un parámetro H que representa el espacio de la cuadricula y NNNP el número de puntos de la grilla. Los puntos grilla definidos para el programa (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013) son:

$$R(I) = NRT * \left(exp\big((I-1) * H\big) - 1\right) \tag{2.1}$$

con

$$I = 1, \dots, NNNP$$

Los valores actuales dados en el programa de manera predeterminada son:

$$NRT = 2.0x10^{-6}$$

$$H = 5.0x10^{-2}$$

$$NNNP = 590$$

Estos parámetros están relacionados con los parámetros de la distribución de carga de Fermi de dos parámetros. En GRASP2K se ha incluido el valor de $J = {}^{9}/_{2}$ en consecuencia todas las capas $f$ pueden ser calculadas. Además, se han incorporado nuevos programas como $mcp3$, donde utiliza la librería "*rang"* para generar los datos angulares requerida por el programa $rscf2$ y no se requiere modificaciones del código. El programa $rci3$ incorporado como una nueva versión del programa $rci2$, en la biblioteca "rang".

### 2.3 Descripción del programa GRASP2K

Utilizar el programa GRASP2K es representar a un átomo o un ión en un marco de acoplamiento spin-orbita atómico. Aquí entra el método de Dirack-Hartree-Fock, en el cual el Hamiltoniano (1.43) es el operador cuántico que actuando sobre las bases, define la base espinorial de un electrón y se puede usar para construir configuraciones de funciones estado atómico, que son formadas por la combinación lineal de las configuraciones de funciones de estado electrónico de N-electrones que están distribuidas en las diferentes subcapas obedeciendo al acoplamiento del momento angular definida en la ecuación (1.63).

Los elementos matriz correspondientes al operador Hamiltoniano (1.74) construidos respecto a la variación de configuraciones de funciones de estado electrónicas, son descompuestos en una combinación lineal de productos de coeficientes numéricos con integrales radiales. Dichos coeficientes contienen reacoplamiento de momento angular (1.64), así como factores estadísticos que surgen desde la operación del principio de exclusión de Pauli y la asignación de electrones a las subcapas. Las formas son calculadas por el "módulo angular (por que genera funciones de onda angulares)" MCP, MCBP y MCT, los cuales son asociados a la repulsión de Coulomb de pares de electrones. La parte residual transversal de la interacción relativista de los pares de electrones y operadores de un electrón de carácter tensorial prescrita respectivamente. Para la construcción estándar de la configuración de funciones de estado electrónicas, los módulos anteriormente mencionados trabajan con acoplamiento del momento angular $jj$ (Parpia & Grant, 1991).

El módulo MCDF genera funciones de onda radiales que sirven para cambiar de manera flexible los potenciales, los cuales pueden tener una forma fija como el potencial nuclear Coulomb o un potencial estadístico de Thomas-Fermi (Thomas, 1927; Fermi, 1928; Condon

& Shortley, 1953). Pero también puede que el potencial sea construido por una ecuación auto-consistente a través del módulo MCDF.

Los coeficientes angulares pueden ser proporcionados por el módulo BENA, la cual realiza el cálculo de la interacción relativista electrón-electrón o conocido como la interacción de Breit (1.112) de la matriz Hamiltoniana y además toma en cuenta correcciones radiativas como la auto-energía de los electrones (1.114) y polarización del vacío (1.116) causada por la distribución de la carga nuclear. La auto-energía de los electrones es calculado utilizando tablas de valores hidrogenadas (Mohr, Plunien, & Soff, 1998; I. P. Grant, McKenzie, Norrington, Mayers, & Pyper, 1980) y las correcciones radiativas utilizando efectos de las correcciones de tamaño nuclear finito de segundo y cuarto orden (Fullerton & Rinker, 1976).

Los módulos que forman los programas GRASP2K se comunican mediante archivos de datos FORTRAN 77 y 95. Un dato importante es que el modulo angular MCP es clasificado en integrales a diferencia de MCBP y MCT que se clasifican en elementos de matriz del Hamiltoniano. Esta clasificación permite que MCDF establezca los potenciales y matriz hamiltoniana de manera eficiente. Por lo tanto el módulo MCP debe utilizarse como entrada al módulo MCDF. El módulo BENA clasifica integrales radiales a medida que se leen del archivo de coeficientes y almacena valores de cada integral a medida que se calculan para lograr la eficiencia (Parpia & Grant, 1991)

## 2.4 Instalación del paquete de programación GRASP2K

El paquete de programación de estructura atómica para propósitos generales GRASP2K puede ser obtenido fácilmente en Computer Physics Communications (http://cpc.cs.qub.ac.uk/) buscando la palabra clave GRASP y aparecerá en la pantalla las versiones de este software para descargar, cada una de las versiones tiene su descripción detallada en la que se indica la naturaleza del problema al cual está orientado con la teoría correspondiente.

La instalación se puede realizar en sistemas Linux de 64 bits, que utilizan el compilador gfortran, ifort y pgf95. Se requiere que varias variables de entorno se inicien de manera correcta y una de las variables es el directorio ${GRASP}, se debe verificar que esta variable haya sido establecida. Esto se puede lograr siguiendo los siguientes pasos:

1. Editar el script de shell make_environment_gfort y establecer una ruta al directorio de instalación, estos cambios deben realizarse en la línea 12 en el script de shell.
2. Ejecutar el script de shell escribiendo en el comando:

   source make_enveronment_gfort

3. Para compilar dirigirse al directorio src y proporcionar el comando:

make

4. Los binarios se compilarán en el directorio bin de grasp2k
5. Las bibliotecas se compilarán en el directorio lib de grasp2k.

Notas:

Existen algunas restricciones para algunos compiladores, por ejemplo, el programa $jjgen$ no se puede compilar con el compilador ifort y por defecto se utiliza gfortran. Por lo tanto, la compilación depende de la estructura del sistema y versión del compilador entre otros.

**2.5 Manual del programa GRASP2K**

GRSP2K tiene un manual para el usuario que se encuentra en el paquete de programación. Por lo tanto, el código trabaja con una serie de programas que están concatenadas mediante entrada de datos y hay una organización de librerías dentro del programa, que son:

-Librería bin: En esta librería se encuentran los ejecutables de GRASP2K, además, si el usuario desea implementar un programa, por ejemplo, incorporar algún programa para la convergencia de los cálculos; se tiene que obtener primero el ejecutable en esta librería y luego establecer el camino para incorporar a GRASP2K. Por último, en la librería bin aparecerán los archivos producto de la ejecución de los programas.

-Librería lib: Se encuentran los programas en su versión original.

-Librería manual: Se encuentra el manual.

-Librería src: En esta librería se encuentran las carpetas appl y lib, en donde están los programas de acuerdo a su versión y la carpeta tool, en el que se encuentran las herramientas de aplicación con programas debidamente compilados.

En los archivos llamados ”Makefile” se puede observar la concatenación de los programas.

GRASP2K tiene un conjunto de rutinas establecidas y enlistadas en la librería bin. Seguidamente se presenta una lista parcial de programas y su función:

1. iso: define las propiedades nucleares
   Cuando se ejecuta el programa iso se tiene que definir propiedades nucleares tales como el número atómico $Z$, número de masa atómica, momento dipolar nuclear, momento cuadrupolo nuclear, entre otros. Cuando se termina de ejecutar se almacena en un archivo que será llamado por los siguientes programas.
2. Rutinas que generan lista de configuración de estado.

a) csl: genera listas de configuración de estado desde listas de configuración de referencia.
b) jjgen: genera una configuración de función de estado.
c) jjreduce3: incluye únicamente las funciones de configuración de estado que tienen al menos un elemento de matriz diferente de cero con una lista de configuración de estado de referencia.
d) xcsl: descarta las funciones de configuración de estado definidas csl ó jjgen.
e) mrgcsl: une dos listas de configuración a una sola lista eliminando todos los dobles.

3. mcp3: calcula coeficientes angulares
4. erwf: estima funciones de onda relativistas.
5. rscf2: determina orbitales y mezcla coeficientes.
6. rci3: realiza el cálculo de interacción de configuración con correcciones Breit y QED.
7. jj2lsj: un programa para convertir una porción de la expansión de la función de onda en configuraciones de estado acoplado-jj a configuraciones de funciones de estado de acoplamiento-LSJ.
8. rlevels: calcula la energía total del sistema atómico.

### 2.5.1 Generación de la lista de funciones de configuración de estado

En GRASP2K, una de las tareas importantes es escoger la lista de configuración de funciones de estado inicial, ya que el número de configuraciones de estado y la forma en la que se generan determinará la calidad de la función de onda inicial y para lograr esto en GRASP2K se proporciona dos programas: para generar pequeñas listas de configuración de estado se utiliza el programa $CSL$, pero si el usuario necesita incluir excitaciones simples, dobles, triples,…, se tiene que usar $jjgen$ (Sturesson, Jönsson, & Froese Fischer, 2007), y para un entendimiento profundo se recomienda leer en forma detenida el artículo.

### 2.5.2 Estimación de las funciones radiales iniciales

Las funciones radiales iniciales son obtenidas por la ejecución de la rutina $erwf$. En este trabajo se utiliza un potencial fijo, el potencial estadístico Thomas-Fermi (Thomas, 1927; Fermi, 1928; Condon & Shortley, 1953). Este modelo esta basado en la distribución de electrones parametrizada solo por los valores de la carga nuclear y el número de electrones en el átomo. El modelo aplica la estadística de Fermi-Dirac a la distribución de densidad de electrones lo que da como resultado un potencial universal que se aproxima a $Y_a(r)$ en (1.94) (Grant, 2007; pp 406-407) expresado como

$$Y_a(r) \approx Y^{TF}(r) = z - \big(z - Z_{nuc}(r)\big)[f(x)]^2 \qquad (2.2)$$

y como segunda opción puede tomar funciones hidrogenadas filtradas. En el caso de que $erwf$ no converja se pueden usar las funciones Hartree-Fock (HF) (Gaigalas & Fischer,

1996) convertidas por (2.3) y (2.4) . Para convertir las funciones radiales HF a MCDHF se sigue el procedimiento a través de la rutina $mchfmcdf$, incorporada en GRASP2K. En este trabajo, dicha conversión se ejecuta mediante las siguientes relaciones:

$$P(nk;r) = P^{MCHF}(nl;r) \tag{2.3}$$

$$Q(nk;r) = \frac{\alpha}{2}\left(\frac{d}{dr} + \frac{k}{r}\right)P(nk;r) \tag{2.4}$$

Este trabajo ha sido posible con la ayuda de la Doctora Charlotte Froese Fischer quien es matemática canadiense-estadounidense de origen ucraniana, y científica de la computación que se ganó el reconocimiento mundial por el desarrollo e implementación de la multiconfiguración Hartree-Fock. Charlotte ha proporcionado el código HF de 1996 actualizado en el año 2009 implementado en el lenguaje FORTRAN 95, este programa ha sido implementado en GRASP2K para obtener orbitales relativitas a partir de orbitales radiales no relativitas.

### 2.5.3 Orbitales espectroscópicos

Para garantizar el procedimiento de campo auto-consistente se requieren los ”orbitales espectroscópicos” estos orbitales son en esencia la configuración de referencia adquirida con la rutina $csl$ o $jjgen$. Los orbitales que no corresponden a la configuración de referencia son los “orbitales de correlación”, que pueden ser añadidos. Si el procedimiento de campo auto-consistente no converge, entonces, es necesario incorporar el programa $HF$ a GRASP2K, para obtener las funciones radiales convertidas, es decir, HF calcula las funciones radiales no-relativistas y mediante el programa $mchfmcdf$ se puede obtener las funciones radiales relativistas obteniendose la convergencia. Si persisten los problemas de convergencia se puede aumentar la carga nuclear del sistema atómico y disminuir lentamente para conseguir la convergencia, de otro modo se tienen que manipular los parámetros de la rejilla radial (2.1), revisar el manual de GRASP2K en la libraría manual para las estrategias de convergencia de los orbitales espectroscópicos

### 2.5.4 Efectos de correlación de orbitales

La correlación de los electrones está relacionada al movimiento independiente de cada electrón en un campo determinado por los otros electrones. Por esta razón Lowdin en 1955 (Löwdin, 1955), define la relación $E^{corr} = E^{exacta} - E^{calculada}$ como la energía de correlación.

Los átomos de oro, cobre y plata son sistemas atòmicos y se puede realizar la correlación de orbitales. Para esto, es necesario hacer excitaciones ya sea desde las capas exteriores o desde el núcleo. En el caso de que la excitación solo es de los orbitales activos, se dice

que las configuraciones de funciones de estado generadas describen una correlación valencia-valencia (VV) y si la excitación proviene desde el núcleo, entonces, se dice que las configuraciones de estado generadas son llamadas correlación valencia-capa (VC). Por último si las excitaciones provienen del núcleo se dice que las CFEs generadas describen una correlación núcleo-núcleo (NN). Los ejemplos son descritos en detalle en el manual del programa GRASP2K.

**Enfoque del conjunto activo**

La correlación electrónica está relacionada con las excitaciones de orbitales de una o más configuraciones de funciones de onda de referencia, como consecuencia, se generan un conjunto de configuraciones de funciones de estado de una paridad y simetría $J$ por el acoplamiento de momento angular, lo que forma un conjunto activo (Sturesson, Jönsson, & Froese Fischer, 2007).

Los orbitales de referencia se clasifican en:

-Orbitales cerrados: Son aquellos que están constituidas por los orbitales que están llenos de electrones y forman el nucleo.

-Orbitales inactivos: Son orbitales que no permiten excitación de la configuración de estado de referencia o inicial.

-Orbitales activos: Son aquellos que están caracterizadas por el número cuántico más alto de cada simetría orbital y se permiten excitaciones de los orbitales desde la configuración de estado de referencia.

-Orbitales activos con una ocupación mínima: Se pueden realizar excitaciones que tienen ocupaciones mínimas de electrones en el orbital, pero, las ocupaciones posteriores son mayores o iguales a la ocupación mínima especificada.

Los efectos de la correlación electrónica se capturan al incluir en la configuración de estado atómico, las configuraciones de función de estado generada por las excitaciones; simple, doble, triple,…, etc., dando como consecuencia una multi configuración.

Existen varios tipos de correlación:

- Correlación Valencia: Sucede cuando las excitaciones se realizan desde los orbitales externos. Las configuraciones de funciones de estado generadas correspondientes son llamadas correlación de valencia.
- Correlación core-valencia: Llamado así, sí las configuraciones de funciones de estado son generadas por excitación de un orbital externo y un orbital que es parte del core.

- Correlación core-core: Corresponden a la configuración de funciones estado generadas por la excitaciones provenientes del core.

**2.6 Estrategia para calcular el potencial de ionización y afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata con GRASP2K.**

Para realizar el cálculo del potencial de ionización y la afinidad electrónica es importante planificar un método. En la figura 2.1 implementamos un método para lograr el cálculo esperado

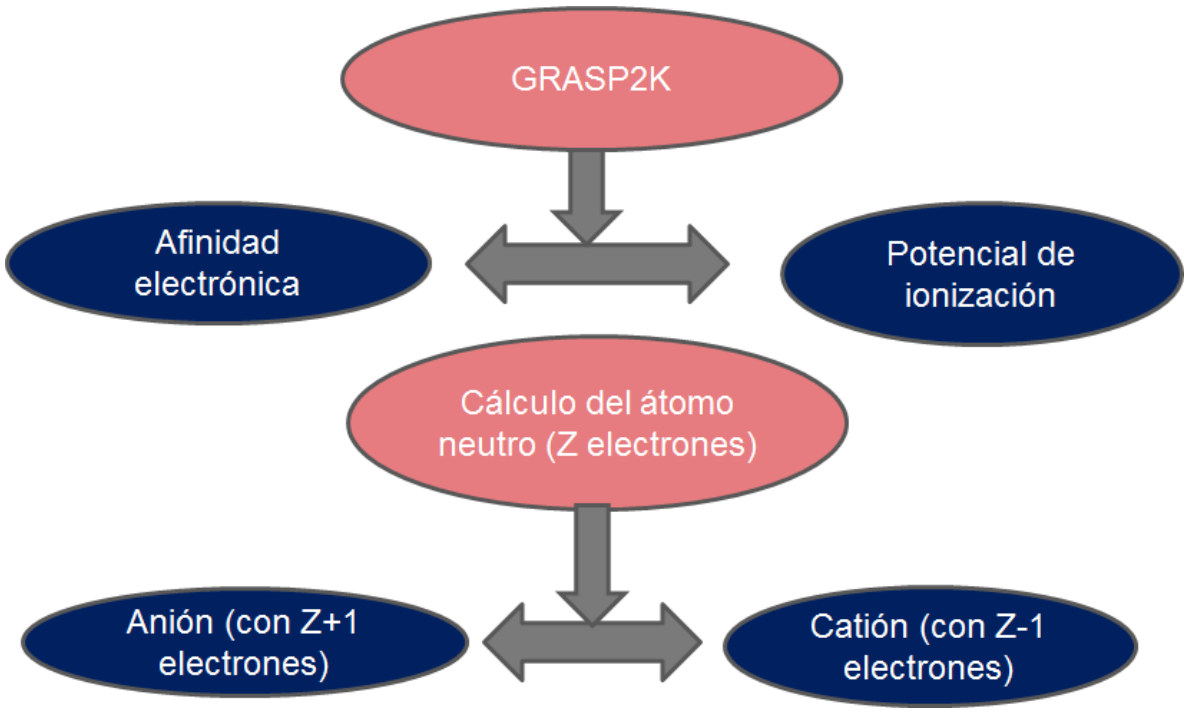


**Figura 2.2**: Esquema para calcular el potencial de ionización y afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata utilizando GRASP2K.

En la Figura 2.2 se indica que para hallar la afinidad electrónica de un átomo, primero se debe calcular la energía total promedio del átomo en estado neutro con $Z$ electrones y realizar un cálculo separado del mismo átomo con $Z + 1$ electrones con el fin de calcular la afinidad electrónica y de manera similar para el potencial de ionización del átomo. Primero se debe realizar el cálculo de la energía total promedio para un átomo con $Z$ electrones y luego realizar el cálculo para el mismo átomo con $Z - 1$ electrones. De esta manera se puede utilizar GRASP2K para este propósito.

# Capítulo 3

## Resultados y análisis de resultados

### 3.1 Potencial de ionización y afinidad electrónica

En este trabajo se utiliza la teoría presentada en el capítulo 1 que comprende cálculos en física atómica utilizando un enfoque del operador Dirac-Coulomb-Breit-QED (1.119) incluyendo un tratamiento de correlación electrónica de las estructuras atómicas de oro, cobre y plata mediante el paquete de estructuras atómicas GRASP2K, que utiliza un método de campo central explotando las propiedades de los orbitales de campo central, diferenciándose de los métodos de perturbación relativista que son muy populares entre los químicos cuánticos (Fischer, Godefroid, Brage, Jönsson, & Gaigalas, 2016). Además, los cálculos realizados en los años pasados son citados para comparar el valor calculado en este trabajo. Las referencias utilizan programas con un enfoque molecular, por lo tanto, tienen diferentes algoritmos y por lo general consideran enfoques semi-relativitas. En cambio GRASP2K trabaja con un tratamiento completamente relativista basado en el operador Hamiltoniano de Dirac.

Los resultados obtenidos para el potencial de ionización de los átomos de oro, cobre y plata en estado fundamental se presentan en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3 respectivamente. Los cálculos y parámetros utilizados se muestran en las Tablas 3.1.1 y 3.1.2 para el átomo de oro; 3.2.1 y 3.2.2 para el átomo de cobre; 3.3.1 y 3.3.2 para el átomo de plata. De manera similar los cálculos de la afinidad electrónica se muestran en las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6 para el átomo de oro, cobre y plata respectivamente. Los cálculos y parámetros utilizados para la afinidad electrónica se muestran en las Tablas 3.4.1 y 3.4.2 para el átomo de oro; 3.5.1 y 3.5.2 para el átomo de cobre; 3.6.1 y 3.6.2 para el átomo de plata.

### 3.2 Cálculo del potencial de ionización del átomo de oro

El átomo de oro es un elemento excepcional por sus propiedades químicas y físicas únicas, que están fuertemente influenciadas por efectos relativistas; por ejemplo, los electrones más internos se mueven relativisticamente en el oro y esto da como resultado el incremento de masa y contracción del radio de Bohr (Pyykkö & Bond, 2017). El oro con $Z = 79$, puede ser representado por la configuración electrónica en estado fundamental $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{1}\left({}^{2}S\right)$, en donde se consideran los electrones activos los orbitales $4f^{14}5d^{10}6s^{1}$ que se utilizarán en este trabajo. Por lo tanto, las excitaciones de los electrones hacia los orbitales de correlación se realizan desde estos orbitales activos, mientras que $[Xe]$ es su core (núcleo). En la tabla 3.1, se presentan los cálculos logrados con GRASP2K, además se compara con otros trabajos teóricos que no han logrado la precisión en los cálculos utilizando diferentes teorías y también con los resultados experimentales (Moore, 1958; Brown, Tilford, & Ginter, 1977).

**Tabla 3.1**: Resultados del cálculo del potencial de ionización del átomo de oro (Au $^2S$), comparado con diferentes trabajos de investigación teórica y experimental.

| Método | Métodos y Referencias | Potencial de ionización (eV) | Error (eV) | Método teórico |
|---|---|---|---|---|
| Experimental | (Moore, 1958; Brown, Tilford, & Ginter, 1977) | 9.22, 9.22553 | | Observación experimental hecho por la Oficina Nacional de Estándares (National Bureau of Standards) a partir de análisis de espectros ópticos, por otro lado, se utilizó el Método experimental de absorción de alta dispersión del Au I en la región 1300-1900 Å. |
| DC-CCSDTQP+BREIT+QED | (Pašteka, Eliav, Borschevsky, Kaldor, & Schwerdtfeger, 2017) | 9.2288 | -0.0032 | Multi configuración Dirac-Coulomb-Hartree-Fock mediante acoplamiento de clúster relativista usando GRASP como punto de inicio. |
| DC-CCDS+BREIT+QED | Este trabajo | 9.2217 | 0.0039 | Dirac-Coulomb-Hartree-Fock-Breit-QED mediante GRASP2K |
| DKH2-MRCISD | (Pizlo, Jansen, Heß, & von Niessen, 1993) | 9.04 | 1.1856 | Hamiltoniano de Douglas-Kroll sin par y sin espín con proyectores de potencial externo segundo orden incluyendo método de interacción de configuración individual y doble para obtener efectos de correlación electrónica. |
| DKH2-ACPF | (Pizlo, Jansen, Heß, & von Niessen, 1993) | 9.08 | 0.1456 | Funcional de energía de pares acoplados promediados mediante el operador Doglas-Kroll de segundo orden. |
| DCB-FSCCSD | (Eliav, Kaldor, & Ishikawa, 1994) | 9.086 | 0.1396 | Funcional de Dirac-Coulomb-Breit implementada con auto-consistencia de excitaciones simples y dobles. |
| DKH2-CCSD(T) | (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) | 9.123 | 0.1026 | Douglas-Kroll que incluye contribuciones relativistas y acoplamiento de clúster que incluye correlación electrónica. |
| PP-CCSD(T) | (Schwerdtfeger, Brown, Laerdahl, & Stoll, 2000) | 9.13 | 0.00956 | Hartree-Fock, Moller-Plesset que emplea un pseudo potencial incluyendo correlación electrónica. |
| DCB-MSIH | (Landau, Eliav, Ishikawa, & Kaldor, 2004) | 9.2076 | 0.018 | Dirac-Coulomb-Breit incluyendo un operador de mezcla de diferentes estados y correlación electrónica. |
| EOM-CCSD | (Wang & Wang, 2018) | 9.2103 | 0.0153 | Agrupamiento de ecuaciones de movimiento utilizando el operador Dirac-Hartree-Fock incluyendo correlación electrónica. |

En la Tabla 3.1, el potencial de ionización calculado en este trabajo mediante la teoría de multiconfiguración-Dirac-Coulomb-Hartree-Fock-Breit-QED es muy próximo al valor experimental (Moore, 1958), con un error de $0.0039\,eV$. Los datos experimentales del potencial de ionización fueron publicados en 1958 por Moore, mediante una recopilación preparada por la oficina Nacional de Estándares desde el año 1932, partiendo de un análisis de espectros ópticos. Por otro lado, se han elaborado experimentos obteniendo fotografías de los espectros de absorción del Au en la región de longitud de onda $1300 - 1900\ \text{Å}$, obteniendo un potencial de ionización más preciso (Brown, Tilford, & Ginter, 1977). Para el cálculo teórico en este trabajo se ha seguido el siguiente procedimeinto:

- Se ha tomado solamente una única configuración de estado de referencia en estado fundamental con algunas capas abiertas (orbitales de valencia) sugerida por Wang y colaboradores (Wang & Wang, 2018).
- Los orbitales espectroscópicos iniciales fueron obtenidos mediante el potencial estadístico Thomas-Fermi (2.2).
- Se han tomando correlaciones del tipo valencia-valencia que incluyen solamente excitaciones simples y dobles de los orbitales activos $4f^{14}5d^{10}6s^{1}$ hacia los orbitales virtuales añadidos de manera sistemática utilizando el enfoque del conjunto activo restringido (Sturesson, Jönsson, & Froese Fischer, 2007).
- Se utilizó funciones hidrogenadas para los orbitales añadidos formando una multi-configuración de $434$ estados generados para dar cuenta la correlación electrónica cuyo efecto directo fue incrementar la energía en estado fundamental obtenida utilizando el procedimiento de auto-consistencia (realizado por el programa rscf2).
- Adicionalmente, se ha empleado el método de interacción de configuración para evaluar las correcciones Breit (1.112) y efectos QED (1.114, 1.116).
- El factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones virtuales considerada en este trabajo es $1x10^{-6}$.
- La auto-energía de los electrones ha sido evaluado hasta el nivel $n = 6$ que es el orbital más alto dentro de la configuración tomada.
- Se ha obtenido un resultado de un incremento de energía hasta $18999.7060546$ Hartrees (Los dígitos muestran la precisión, si se pone en eV se pierde estos detalles importantes).

De manera similar se ha realizado el cálculo para el ión negativo de oro con $Z - 1$ electrones donde:

- Se ha considerado una sola configuración de estado.
- Se optimizó la energía mediante el proceso de campo auto-consistente (programa $rscf2$), posteriormente se ha incluido una simple y doble excitación generando una multi-configuración de $73$ estados de configuración para el proceso de correlación electrónica incrementando la energía del estado atómico.

- Por último se ha utilizado el método de interacción de configuración para añadir las correcciones relativistas, la contribución Breit (1.112) con un factor multiplicativo del intercambio de frecuencia de orden $1x10^{-6}$ y efectos QED (1.114,1.116).
- Se ha obteniendo una energía total de $18999.3671651$ Hartrees.

Los detalles técnicos de ejecución de los programas se muestran en el apéndice A.1.1. Además, los problemas de convergencia de los programas han sido superados mediante cambios de parámetros por defecto de los programas $erwf$, $rscf2$ y $rci3$. Los resultados del cálculo muestran que el efecto Breit, las correcciones QED y la correlación electrónica son de importancia fundamental en la estructura electrónica del átomo de oro, estos efectos relativistas influyen en las propiedades moleculares de sustancias que contienen oro (Pizlo, Jansen, Heß, & von Niessen, 1993), dando estabilidad de energía relativista, gracias a los fenómenos de contracción radial y estabilización energética de las capas $s$ y $p$, estas capas internas se encuentran cerca del núcleo y provocan una expansión radial y desestabilización energética de los orbitales $d$ y $f$, pero encontrando una estabilización fuerte de la capa $6s$, en donde se obtiene un gap de ${}^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}$ de energía pequeña de $1.14\ eV$ obtenida desde el libro de Moore (Moore, 1958). Además la propiedad de reactividad del oro depende del potencial de ionización, por lo tanto, las moléculas que tienen en su composición el oro pueden reaccionar con otros elementos químicos (Gaggioli, Belpassi, Tarantelli, Harvey, & Belanzoni, 2017). Lo cual tiene una importancia fundamental al momento de estudiar la reacciones químicas con otros elementos (Pyykkö & Bond, 2017).

El procedimiento descrito anteriormente se puede visualizar en la Tabla 3.1.1. El cálculo descrito se muestra en la fila de color celeste.

**Tabla 3.1.1.** Se muestran los resultados para el átomo de oro con $Z$ electrones en estado fundamental utilizando GRASP2K incluyendo contribuciones Breit y QED. La energía inicial Dirac-Coulomb fue de $-19025.46189813$ Hartrees y se incrementó mediante el procedimiento de campo auto-consistente E(OL) de los orbitales iniciales a $-19035.66805535$ Hartrees.

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial promedio* | *Energía E(OL) (a.u)* | *+BREIT (a.u)* | *+VP (a.u)* | *+SE (a.u)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Xe]4f(14,*)$ $5d(10,*)6s(1,*)$ | $5f$ | $SD$ | 178 | $-19024.910422$ | $-19035.79618681$ | $-19014.1647476$ | $-19017.8541504$ | $-18999.6798219$ |
| $[Xe]4f(14,*)$ $5d(10,*)6s(1,*)$ | $5f6p$ | $SD$ | 434 | $-19025.0454980$ | $-19023.22396000$ | $-19014.1909839$ | $-19017.8803867$ | $-18999.7060546$ |
| $[Xe]4f(14,*)$ $5d(10,*)6s(1,*)$ | $5f6pd$ | $SD$ | 1025 | $-19024.696230$ | $-19025.89614600$ | $-19014.3718145$ | $-19018.0621473$ | $-18999.8876561$ |
| $[Xe]4f(14,i)$ $5d(10,*)6s(1,*)$ | $5f$ | $SD$ | 70 | $-19028.3286470$ | $-19035.81656187$ | $-19014.1837219$ | $-19017.8740546$ | $-18999.5927643$ |
| $\mathbf{[Xe]4f(14,i)}$ $\mathbf{5d(10,*)6s(1,*)}$ | $5f$ | $SDTQ$ | 2347 | $-19035.74476430$ | $-19035.82095992$ | $-19014.1882563$ | $-19017.8785891$ | $-18999.59272942$ |

En la Tabla 3.1.1 se muestran los tipos de correlación empleados descrita en la metodología para el cálculo con GRASP2K, en las columnas se observan:

- Los orbitales de correlación utilizados son descritos en la metodología del capítulo 2.
- El espacio activo restringido para las sustituciones disponibles según la paridad y momento angular de las configuraciones de estado generadas (CFEs).
- El nivel de excitación del átomo.
- El número de configuraciones de estado generados que formarán el estado atómico.
- La energia promedio obtenida mediante el procedimiento de correlación electrónica.
- Energía optimizada por la auto-consistencia de los orbitales añadidos.
- Las correcciones Breit, QED y energía total del sistema respectivamente.

La corrección Breit es una aproximación no relativista, en este trabajo consideramos que la frecuencia de intercambio de fotones virtuales $1x10^{-6}$ y las auto-energías de los diferentes niveles de energía han sido evaluadas hasta el nivel $n = 6$. Similarmente se han evaluado los demás resultados obtenidos con GRASP2K variando los orbitales involucrados en el procedimeinto de correlación y en nivel de excitación.Tomando más orbitales del espacio activo la energía del sistema se incrementa de manera siginifcativa y mucho más si se toman excitaciones triples, cudruples, quíntuples ..., etc., pero no garantiza siempre el incremento de energía, como se puede observar en la última fila, se ha tomado solamente un orbital del espacio activo, pero con un excitación cuádruple y se han generado $2347$ configuraciones de estado y la energía no ha incrementado puesto que el orbital $4f$ no participa del procedimiento de correlación. La auto-energía de los electrones es la corrección relativista más contribuyente a la energía del sistema y es crucial para realizar los cálculos de potencial de ionización y afinidad electrónica a una gran precisión.

En la Tabla 3.1.2 se muestran los cálculos para el ión oro con $z - 1$ electrones, en donde se varía los orbitales de correlación y nivel de excitación.

**Tabla 3.1.2**: Cálculos de la energía total del ión oro utilizando GRASP2K incluyendo contribuciones Breit y QED con una energía inicial Dirac-Coulomb de $-19014.39867269$ Hartrees y mediante el procedimiento auto-consistente E(OL) de los orbitales iniciales se obtiene la energía total promedio de $-19035.279143$ Hartrees.

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial promedio* | *Energía E(OL) (a.u)* | *+BREIT (a.u)* | *+VP (a.u)* | *+SE (a.u)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Xe]4f(14,*)5d(10,*)$ | $5f$ | $SD$ | 53 | $-19024.222932$ | $-19035.514382$ | $-19013.8482548$ | $-19017.5383440$ | $-18999.3627249$ |
| $[Xe]4f(14,*)5d(10,*)$ | $5f6s$ | $SD$ | 73 | $-19024.433219$ | $-19019.459223$ | $-19013.8527201$ | $-19017.5428150$ | $-18999.3671651$ |
| $[Xe]4f(14,*)5d(10,*)$ | $5f6sp$ | $SD$ | 150 | $-19024.670628$ | $-19023.264954$ | $-19013.8672252$ | $-19017.5573194$ | $-18999.3816704$ |
| $[Xe + 4f(14,*)5d(10,*)$ | $5f6spd$ | $SD$ | 318 | $-19024.268701$ | $-19025.348484$ | $-19014.0460140$ | $-19017.7375080$ | $-18999.5617085$ |
| $[Xe]4f(14,*)5d(10,*)$ | $5f6spdf$ | $SD$ | 576 | $-19023.865588$ | $-19022.870267$ | $-19014.1990908$ | $-19017.8905840$ | $-18999.7148119$ |

En la Tabla 3.1.2 se observan los cálculos para el ión oro, la línea de color celeste son descritos en detalle en el análisis de los resultados y las características mencionadas en las columnas son completamente análogas a las descritas en la anterior Tabla 3.1.1. En esta tabla se puede observar que cuando se incrementa los orbitales para el proceso de correlación electrónica se incrementa el nùmero de configuraciones generadas y como consecuencia la energía total del sistema se incrementa de manera siginificativa. Los cálculos han sido evaludos con el factor que multiplica a la frecuencia de intercambio de fotones virtuales de $1x10^{-6}$ y la auto-energía de los electrones ha sido evaluda hasta el numero cuantico principal $n = 6$.

Algunas de las referencias tomadas para comparar el valor calculado de este trabajo son:

- Un conjunto de bases relativistas de Dyall doble-zeta, triple-zeta, cuádruple-zeta y quíntuple-zeta (Kenneth G Dyall, 2004) con un enfoque de cálculos moleculares que contienen elementos químicos como oro, cobre, plata y otros elementos de la tabla periódica. Estos conjuntos de base sirven para correlacionar los orbitales y comprender la correlación electrónica, en contraste, GRASP2K es un código con enfoque de estructuras atómicas solamente.
- Uno de los mejores cálculos realizados (Pašteka, Eliav, Borschevsky, Kaldor, & Schwerdtfeger, 2017) utiliza el conjunto de bases de Dyall y estas bases son optimizadas para describir los orbitales del átomo de oro utilizando acoplamiento de clúster relativista con excitaciones simples, dobles y triples empleando el paquete de programas DIRAC15 (Bast, 2015) y estima efectos correlación excitando las capas de valencia hasta el nivel quíntuple completo, sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo solamente incluyen hasta excitaciones dobles, acoplado al operador Hamiltoniando Dirac-Coulomb-Breit-QED para calcular el potencial de ionización y afinidad electrónica de oro. Ademàs el método empleado en este trabajo es más directo ya que incorpora la correlación electrónica y las correcciones radiativas Breit, QED de manera simultánea.
- Wang y colaboradores (Wang & Wang, 2018) utilizan un enfoque de agrupamiento de ecuaciones de movimiento de cuatro componentes para una simple configuración de estado de referencia con capas abiertas (EOM, en inglés) y utiliza el operador Hamiltoniano de Dirac-Hartree-Fock para formar un clúster acoplado que toma en cuenta las excitaciones simples y dobles (CCSD) para comprender la correlación electrónica, este método se denomina EOM-CCSD.
- El método de Douglas-Kroll sin pares (Nakajima & Hirao, 2003) consiste en desacoplar el Hamiltoniano Dirac-Coulomb mediante las transformaciones de Foldy-Wouthuysen (Foldy, 1990) con el fin de conseguir estados positivos de energía, este método es utilizado por Neogrady y colaboradores (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) incluyendo el conjunto de bases gaussianas (GTO) realizando cálculos auto-

consistentes Hartree-Fock con acoplamiento de simples y dobles excitaciones seguidas por correlación electrónica y en el caso del oro se ha considerado correlaciones limitándose a los orbitales $5d^{10}6s^1$ y $5p^6 5d^{10}6s^1$ tanto para el átomo en estado fundamental y sus iones (positivo y negativo) este método es conocido como DKH2-CCSD(T).

- Un tratamiento similar al anterior utiliza el método del Hamiltoniano de Douglas-Kroll sin par y sin espín con proyectores de campos externos a segundo orden en el potencial externo implementado en un programa ab initio utiliza un conjunto de bases auto-consistentes de los electrones, éste método incluye dos diferentes tratamientos de correlación electrónica de múltiples referencias mediante interacción de configuración individual y doble, este método es conocido por DKH2-MRCISD (Pizlo, Jansen, Heß, & von Niessen, 1993).
- El mismo enfoque que el aterior ha sido mejorado por los mismos autores modificando el tamaño del funcional de energía (ACPF) obtenida por MRCISD incorporando una función promedio para el funcional de energía conocido como DKH2-ACPF (Pizlo, Jansen, Heß, & von Niessen, 1993).
- Otro de los métodos formula un esquema intermediario y utiliza un operador Hamiltoniano de mezcla de diferentes estados (MSIH) en algún sector del Hamiltoniano Dirac-Coulomb-Breit (DCB) y correlaciona 51 electrones utilizando las capas $(4spdf, 5spd)$ este método es conocido por DCB-MSIH (Landau, Eliav, Ishikawa, & Kaldor, 2004).
- Últimamente se han realizado investigaciones empleando el método pseudopotencial (PP) como reemplazo al operador Hamiltoniano de todo los electrones del sistema, acoplado a un clúster que utiliza el método de Hartree-Fock, Moller-Plesset de segundo orden incluyendo excitaciones simples y dobles (CCSD) conocido como el método PP-CCSD(T) (Schwerdtfeger, Brown, Laerdahl, & Stoll, 2000).
- Finalmente el método de Eliav y colaboradores (Eliav, Kaldor, & Ishikawa, 1994) utiliza un clúster acoplado al espacio de Fock incluyendo el Hamiltoniano Dirac-Coulomb-Breit implementado con simples y dobles excitaciones virtuales de manera auto-consistente utilizando bases del tipo $(21s17p11d7f)$ con capas abiertas conocido por DCB-FSCCSD.

### 3.3 Cálculo del potencial de ionización del átomo de cobre

El átomo de cobre tiene una configuración en estado fundamental de $[Ar]3d^{10}4s$. En este trabajo los orbitales activos son $3d^{10}4s$ para correlacionar con los orbitales virtuales utilizando el enfoque de espacio activo restringido, puesto que se encuentra en el mismo grupo en la tabla periódica que el oro teniendo similares efectos relativistas que se muestran en los cálculos. En la tabla 3.2, se presentan los resultados del potencial de

ionización del átomo de cobre y el valor obtenido utilizando GRASP2K. Los resultados han sido comparados con otros trabajos de investigación teóricos y experimentales.

**Tabla 3.2**: Cálculo del potencial de ionización del átomo de cobre con $Z = 29$, comparado con resultados obtenidos por diferentes teorías y experimentos.

| Método | Referencias | IP (eV) | Error (eV) | Método utilizado |
|---|---|---|---|---|
| Experimental | (Moore, 1958) | 7.735 | | Observación experimental hecho por la Oficina Nacional de Estándares (National Bureau of Standards) a partir de análisis de espectros ópticos. |
| MCDHF+BREIT+QED | Este trabajo | 7.738 | -0.003 | Operador Dirac-Hartree-Fock-Breit-QED incluyendo correlación electrónica mediante interacción de configuración. |
| DKH2-CCSD(T) | (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) | 7.733 | 0.002 | Douglas-Kroll que incluye contribuciones relativistas y acoplamiento de clúster que incluye correlación electrónica. |
| HF | (P, Mathew, Saju, & Joseph, 2017) | 7.730 | 0.005 | Aproximación de campo central del método Hartree-Fock |
| QCISD(T) | (Schwerdtfeger & Bowmaker, 1994) | 7.695 | 0.040 | Método de pseudopotencial relativista incluyendo correlación electrónica utilizando interacción de configuración mediante QCI. |

La Tabla 3.2 presenta el potencial de ionización del átomo de cobre en estado fundamental siguiendo el siguiente procedimiento:

- En este trabajo se ha utilizado solamente una configuración de estado de referencia para el átomo neutro de cobre con $Z$ electrones.
- Los orbitales espectroscópicos fueron obtenidos mediante el potencial Thomas-Fermi (2.2) y optimizados por auto-consistencia de los orbitales (programa $rscf2$).
- La correlación electrónica se realizó añadiendo los orbitales virtuales $4pd$ incluyendo correlación core-core y valencia-valencia e incluyendo simples-dobles y triples excitaciones generado $25399$ configuraciones de estado y los orbitales virtuales fueron optimizados incrementando la energía total del estado fundamental.

- La contribución Breit fue evaluada con un factor que multiplica a la frecuencia de intercambio de fotones virtuales de $1x10^{-8}$ y las correcciones QED de polarización al vacío y auto-energía de los electrones también fueron incluidas, esta última corrección fue evaluada hasta el nivel $n = 4$.
- El resultado obtenido es $1652.6967001$ Hartrees.

Por otro lado para el ión cobre con $Z - 1$ electrones se ha evaluado de manera similar:

- Los orbitales iniciales fueron obtenidos mediante el potencial estadìstico Thomas-Fermi (2.2) y tales orbitales fueron optimizados por el campo auto-consistente .
- Para la correlación electrónica se ha utilizado el tipo de correlación core-core y valencia-valencia añadiendo los orbitales $4spd$ incluyendo simples, dobles y triples excitaciones generando $1071$ configuraciones de estado.
- Los orbitales virtuales fueron optimizados mediante el campo auto-consistente cuyo efecto directo fue incrementar la energía del estado fundamental del ión.
- Por otra parte, la contribución Breit ha sido evaluada con un factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones virtuales de $1x10^{-7}$.
- Las contibuciones QED han sido incluidas y la auto energía de los electrones fue evaluada hasta $n = 4$.
- Mediante este procedimiento descrito se obtuvo una energía total de ión cobre ($Z - 1$ electrones ) de $1652.4122896$ Hartrees.

De esta forma, se ha obtenido el potencial de ionización del átomo de cobre en estado fundamental mostrada en la tabla 3.2, en la fila roja. En las Tablas 3.2.1 y 3.2.2 se muestran los detalles de los cálculos realizados.

**Tabla 3.2.1**: Cálculos con GRASP2K para el átomo de cobre en estado fundamental incluyendo correlación electrónica, contribuciones Breit y QED. La energía inicial Dirac Coulomb fue de $-1651.1257965$ y mediante campo auto-consistente E(OL) se obtuvo $-1653.4550651$ Hartrees.

| *Correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFE* | *Energía del sistema* | *Energía E(OL)* | *+Breit* | *+ PV* | *+SE* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Ar]3d(10,*)4s(1,*)$ | $4pdf5s$ | *SDT* | 5831 | $-1647.2785057$ | $-1652.6762451$ | $-1653.1423945$ | $-1653.1876310$ | $-1652.6890603$ |
| $[Ne]3s(2,1)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(1,*)$ | $4p$ | *SD* | 102 | $-1645.2735948$ | $-1644.\ 5699412$ | $-1652.8158915$ | $-1652.8611266$ | $-1652.3625562$ |
| $[Ne]3s(2,*)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(1,*)$ | $4pd$ | *SD* | 440 | $-1642.0962255$ | $-1645.0566558$ | $-1653.1265760$ | $-1653.1718107$ | $-1652.6732426$ |
| $[He]2s(2,*)2p(6,*)$ $3s(2,*)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(1,*)$ | $4pd$ | *SDT* | 25399 | $-1577.1252755$ | $-16060.0792625$ | $-1652.1500329$ | $-1653.1952677$ | $-1652.6967001$ |
| $[Ne]2s(2,i)$ $2p(6,*)3s(2,1)3p(6.i)$ $3d(10,*)4s(1,*)$ | $4pd$ | *SD* | 434 | $-16018.626333$ | $-1592.11390250$ | $-1653.0368015$ | $-1653.0820364$ | $-1652.5834659$ |

En la Tabla 3.2.1 se muestran algunos de los cálculos de energía total del átomo de cobre, en este caso se ha utilizado correlación hasta el nivel $2s$ para coseguir el resultado. Los cálculos muestran que el factor de intercambio de frecuencia juega un papel relevante al mometo de buscar el valor de energía total para el potencial de ionización, todos los cálculos excepto la fila celeste se han realizado con el valor $1x10^{-6}$ .

En la Tabla 3.2.2, se muestran los cálculos para el ión cobre con $Z-1$ electrones utilizando GRASP2K incluyendo correlación electrónica, contribuciones Breit y QED.

**Tabla 3.2.2**: Cálculos de la energía total del ión cobre utilizando GRASP2K con correlación electronica y efectos relativitas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de $-1647.3850131$ Hartrees y mediante el procedimiento E(OL) se obtuvo $-1653.2137297$ Hartrees.

| *Correlación* | *Espacio Activo* | *Nievl Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial sistema* | *Energía E(OL)* | *+Breit* | *+ PV* | *+SE* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Ne]3s(2,*)4p(6,5)$ $4d(10,*)$ | $4spd$ | $SD$ | 134 | $-1642.3878031$ | $-1644.7201322$ | $-1652.9024971$ | $-1652.9477200$ | $-1652.4492640$ |
| $[Ne]3s(2,i)4p(6,5)$ $4d(10,*)$ | $4sp$ | $SD$ | 27 | $-1642.6607323$ | $-1649.1509386$ | $-1652.5589039$ | $-1652.6041294$ | $-1652.1056747$ |
| $[Ne]3s(2,i)3p(6,5)$ $3d(10,*)$ | $4spd$ | $SDT$ | 1071 | $-1639.2945172$ | $-1644.0744676$ | $-1652.8600257$ | $-1652.9052513$ | $-1652.4067953$ |
| $[Ne]3s(2,i)3p(6,5)$ $3d(10,*)$ | $4spd$ | $SDT$ | 1071 | $-1639.2945172$ | $-1644.0744676$ | $-1652.8655200$ | $-1652.9107456$ | $-1652.4122896$ |
| $[He]2s(2,i)$ $2p(6,*)3s(2,i)3p(6,5)$ $3d(10,*)$ | $4spd$ | $SD$ | 56 | $-1602.9199494$ | $-1621.9830960$ | $-1652.8732797$ | $-1652.9185053$ | $-1652.4200491$ |

En la Tabla 3.2.2 se mustran cálculos de energía total realizados con GRASP2K que incluye correlación electrònica hasta el nivel $2s$, el nivel de excitación es importante para incremental la energía total, pero si se varía el factor multiplicativo del intercambio de fotones virtuales se puede conseguir valores relevantes.

Algunas de las referencias tomadas para comprar este resultado son:

- Neogrády (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) ha logrado un valor muy próximo del potencial de ionización del cobre utilizando el método de Douglas-Kroll sin-par y sin-spin sustituyendo al operador Hamiltoniano de cuatro componentes implementado con un conjunto de bases gaussianas GTO/CGTO con cálculos auto-consistentes Hartree-Fock, este método incluye correlación electrónica mediante sustitución simple y dobles de los orbitales $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.
- El método empleado por Schwerdtfeger y compañeros (Schwerdtfeger & Bowmaker, 1994) emplea psudopotenciales implementado con el procedimiento de correlación electrónica basado en interacción de configuración cuadrática (QCI) y este método puede ser restringido con simples, doble o triples sustituciones recibiendo el acrónimo de QCISD (T). Sin embargo, en este trabajo utilizamos un enfoque

totalmente relativista incluyendo correcciones Breit y QED contribuyendo a la estabilización de energía del estado atómico.

- El método de Hartree-Fock (P, Mathew, Saju, & Joseph, 2017) alcanza una aproximación muy baja, puesto que se utiliza una teoría básica resolviendo la ecuación para muchos cuerpos (Schrödinger) y proporciona funciones de onda aproximadas para sistemas de muchos cuerpos, en este caso para un átomo en una aproximación de campo central, el método utiliza un conjunto de bases gaussianas (GTO), incluyendo un tratamiento de correlación electrónica.

Los efectos relativistas son gracias a la contracción y estabilización de las capas $s, p$ y $d, f$ respectivamente, con un gap de energía de $^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}$ $1.39\ eV$.

### 3.4 Cálculo del potencial de ionización del átomo de plata

El átomo de plata en estado fundamental tiene una configuración electrónica $[Kr]4d^{10}5s$, en donde las subcapas $4d\ y\ 5s$ son los que contienen los electrones de valencia y son los orbitales activos para correlacionar con orbitales virtuales.

**Tabla 3.3**: Potencial de ionización del átomo de plata con $Z = 47$, comparado con otros trabajos de investigación.

| Método | Referencias | $IP\ (eV)$ | Error $\delta IP\ (eV)$ | Método |
|---|---|---|---|---|
| Experimental | (Moore, 1958) | 7.575 | | Observación experimental hecho por la Oficina Nacional de Estándares (National Bureau of Standards) a partir de análisis de espectros ópticos. |
| CCSDTQP+BREIT+QED | Este trabajo | 7.571 | 0.004 | Operador Dirac-Coulomb-Hartree-Fock-Breit-QED incluyendo correlación electrónica vía interacción de configuración. |
| DKH2-CCSD(T) | (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) | 7.461 | 0.114 | Douglas-Kroll que incluye contribuciones relativistas y acoplamiento de clúster que incluye correlación electrónica. |
| QCISD(T) | (Schwerdtfeger & Bowmaker, 1994) | 7.431 | | Método de pseudopotencial relativista incluyendo correlación electrónica utilizando interacción de configuración mediante QCI. |
| MBPT(2)-EOMCC | (Wang & Wang, 2018) | 7.5155 | 0.0595 | Agrupamiento de ecuaciones de movimiento utilizando el operador Dirac-Hartree-Fock incluyendo correlación electrónica. |
| RPA-EOMCC | (Wang & Wang, 2018) | 7.818n3 | -0.2433 | Agrupamiento de ecuaciones de movimiento utilizando el operador Dirac-Hartree-Fock incluyendo correlación electrónica. |

El resultado que se muestra en la Tabla 3.3, se ha logrado mediante un tratamiento totalmente relativista obteniendo un error $0.004\ eV$ respecto al valor experimental siguiendo los siguientes procedimientos:

- Se ha considerado un solo estado de referencia en estado fundamental.
- Los problemas de convergencia de los programas se ha solucionado utilizado variación de los parámetros del grid radial (2.1) y de esta forma se ha logrado calcular los orbitales espectroscópicos mediante el potencial de Thomas-Fermi seguido de un procedimiento de auto-consistencia de los orbitales espectroscópicos.
- El procedimiento de correlación electrónica se ha obtenido tomando orbitales de correlación $4f5p$ del espacio activo restringido con el tipo de correlación valencia-valencia (VV) incluyendo simples, dobles, triples, cuádruples y quíntuples sustituciones generando $19209$ configuraciones de estado.
- Mediante el método de interacción de configuración se ha añadido las contribuciones Breit y QED dando estabilidad energética al sistema.
- El cálculo resultante es $5308.9409751$ Hartrees.

Por otro lado, el cálculo para el ión $(Z-1)$ es similar al del átomo neutro siguiendo los siguientes procedimeintos:

- No se ha tenido problemas con la convergencia de los programas para obtener los orbitales espectroscópicos mediante el potencial de Thomas-Fermi (2.2).
- La correlación electrónica los orbitales añadidos de manera sistemática son $4f5s$ incluyendo una simple y doble excitación generando 24 configuraciones de estado seguido de un proceso de auto-consistente (programa rscf2).
- El método de interacción de configuración ha sido empleado para incluir las contribuciones Breit con un factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones de $1x10^{-6}$ y efectos QED estabilizando la energía del sistema.
- Se ha obteniendo una energía total de $5308.6627586$ Hartrees.
- Haciendo la diferencia con la energía obtenida en estado fundamental tenemos el resultado mostrado en la Tabla 3.3.

En la Tabla 3.3.1, se muestran los calculados utilizando GRASP2K para átomo de cobre neutro en estado fundamental.

**Tabla 3.3.1**. Cálculo de la energía total del átomo neutro de plata en estado fundamental, incluyendo el procedimiento de correlación electrónica y contribuciones Breit y QED. Con una energía inicial Dirac-Coulomb de $-5213.6097347$ Hartrees y optimizando los orbitales iniciales mediante el procedimiento auto-consistente se obtiene $-5314.6333410$ Hartrees.

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial promedio* | *Energía E(OL) (* | *+BREIT (a.u)* | *+VP (a.u)* | *+SE (a.u)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Kr]4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f$ | $SD$ | 70 | $-5311.1393263$ | $-5310.5128774$ | $-5311.2495624$ | $-5311.5856844$ | $-5308.8984370$ |
| $[Kr]4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f5p$ | $SD$ | 191 | $-5311.5749961$ | $-5311.6570600$ | $-5311.2821990$ | $-5311.6183209$ | $-5308.9310735$ |
| $[Kr]4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f5p$ | $SDTQP$ | 19209 | $-5313.6097347$ | $-5314.6333410$ | $-5311.2921004$ | $-5311.6282223$ | $-5308.9409751$ |
| $[Ar]3d(10,i)$ $4s(2,*)4p(6,5)$ $4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f$ | $SD$ | 121 | $-5301.1076399$ | $-5309.1964110$ | $-5311.2537319$ | $-5311.5898535$ | $-5308.9026088$ |
| $[Ar]3d(10,*)4s(2,1)$ $4p(6,*)4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f5p$ | $SD$ | 1054 | $-5291.7865062$ | $-5272.3241130$ | $-5311.3241259$ | $-5311.6602473$ | $-5308.9730000$ |

En la Tabla 3.3.1 se muestran cálculos logrados con GRASP2K, los tipos de correlación tomados influyen mucho en el resultado final, con una correlación simple valencia-valencia se puede obtener un resultado relevante sin necesidad de introducir correlaciones complicadas. Así como por ejemplo, en el cálculo del potencial de ionización de la plata, solamente se han empleado hasta una simple y doble excitación.

En la Tabla 3.3.2 se muestran cálculos mediante GRASP2K para el ión plata.

**Tabla 3.3.2**: Cálculo de la energía total del ión plata, para hallar el potencial de ionización en estado fundamental, incluyendo el procedimiento de correlación electrónica y contribuciones Breit y QED. Con una energía inicial Dirac-Coulomb de $-5309.9281827$ Hartrees y optimizada mediante el proceso auto-consistente de los orbitales iniciales se obtiene $-5314.4002712$ Hartrees

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nive Exci* | *CFEs* | *Energía inicial promedio* | *Energía E(OL) (a.u)* | *+BREIT (a.u)* | *+VP (a.u)* | *+SE (a.u)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Kr]4d(10,*)$ | $4f$ | $SD$ | 22 | $-3510.9772534$ | $-5310.3555332$ | $-5311.0133977$ | $-5311.3493901$ | $-5308.6607214$ |
| $[Kr]4d(10,*)$ | $4f5s$ | $SD$ | 24 | $-5311.0276115$ | $-5310.5979902$ | $-5311.0154390$ | $-5311.3514319$ | $-5308.6627586$ |
| $[Kr]4d(10,*)$ | $4f5sp$ | $SD$ | 55 | $-5311.2985330$ | $-5311.1352168$ | $-5311.0319133$ | $-5311.3679061$ | $-5308.6792329$ |
| $[Kr]4d(10,*)$ | $4f5spd$ | $SD$ | 84 | $-5311.2953931$ | $-5311.0963766$ | $-5311.1059848$ | $-5311.4419776$ | $-5308.7533043$ |
| $[Kr]4d(10,*)$ | $4f5spdf$ | SD | 157 | $-5311.1590049$ | $-53099.307477$ | $-5311.1203231$ | $-5311.4563159$ | $-5308.7676428$ |

En los cálculos de la Tabla 3.3.2, se muestra que cuando se incrementa el espacio activo restringido incrementa el número de configuraciones de estado y la energía total del sistema también aumenta, las contribuciones Breit y QED dan la estabilidad de la energía para hallar el potencial de ionización.

Se han tomado algunas referencias publicados en revistas indexadas para comparar con el resultado del potencial de ionización de la plata mediante GRASP2K:

- Con el resultado mostrado en la tabla 3.3 se ha atenuado las simples, dobles y triples excitaciones utilizadas en los trabajos de investigación teórica sobre el cálculo del potencial de ionización del átomo de plata (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997; Wang & Wang, 2018) obteniendo un efecto directo de incremento de energía.
- El método (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) utiliza un operador simplificado del Hamiltoniano Dirac-Coulomb llamado Douglas-Kroll sin-par y sin-spin implementado con el conjunto de base GTO con cálculos auto-consistentes acoplando simples-dobles sustituciones para la correlación electrónica de los orbitales $4s^2p^64d^{10}5s^1$. Sin embargo, en este trabajo solamente correlaciona los electrones de valencia $4d^{10}5s^1$.
- El método de Wang y colaboradores (Wang & Wang, 2018) utiliza un enfoque de agrupamiento de ecuaciones de movimiento de cuatro componentes para una simple configuración de estado de referencia con capas abiertas (EOM, en inglés) y utiliza el operador Hamiltoniano de Dirac-Hartree-Fock para formar un clúster acoplado que toma en cuenta las excitaciones simples y dobles (CCSD), en caso del átomo de plata también han tomado tripletes CCSD(T) para comprender la correlación electrónica, este método se denomina EOM-CCSD.
- Por otro lado (Wang & Wang, 2018) utiliza dos enfoques: el primero usa el esquema de perturbación para las funciones de onda de referencia en estado fundamental y el segundo esquema las funciones de onda en estado fundamental se construyen en el esquema de excitaciones simples y dobles, en ambos enfoques utilizan las capas abiertas, mientras que en este trabajo se ha utilizado un core y las capas abiertas son los orbitales de valencia, la razón de las diferencias de este cálculo con (Wang & Wang, 2018) está en el nivel de excitación tomada, y se puede observar que el resultado obtenido es mucho mejor.
- El método empleado por Schwerdtfeger y colaboradores (Schwerdtfeger & Bowmaker, 1994) utiliza psudopotenciales implementado con el procedimiento de correlación electrónica basado en interacción de configuración cuadrática (QCI), este método puede ser restringido con simples, doble o triples sustituciones recibiendo el acrónimo de QCISD (T).

De manera análoga al átomo de oro y cobre, el átomo de plata tiene fuertes efectos relativista, por la presencia de los orbitales $d$ y $s$, en su configuración electrónica, teniendo en cuenta la separación $^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}$ de apenas $3.67\ eV$.

El potencial de ionización de los átomos de oro, cobre y plata son de importancia fundamental y su estudio ayuda a entender la estructura electrónica, las interacciones

electrón-electrón, electrón-núcleo y los efectos relativistas que incrementan la energía total del átomo. Además, existen aplicaciones directas en donde los enlaces de las moléculas que contienen estos elementos químicos dependen de la propiedad del potencial de ionización que determina su reactividad. En los sistemas metal-ligando que puede ser un átomo de oro, cobre o plata con amoniaco para formar superficies químicas (Martínez, 2005), la reactividad de estos elementos químicos está siendo investigada para fines de aplicación médica, mediante la captación de radicales libres, es decir, cuando interaccionan pequeños grupos de oro, cobre y plata con las moléculas ($\bullet OH, \bullet OOH, \bullet OCH_3$) (Reina & Martínez, 2017), el análisis de la reactividad de los metales también se lleva en el campo de la contaminación ambiental, hay un campo inmenso de investigación que tienen en cuanta el estudio del potencial de ionización de estos metales (Romero, Martínez-Alanis, León-Carmona, & Martínez, 2013; Ho, Lee, & Chan, 2015) y otros.

### 3.5 Cálculo de la afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata

La afinidad electrónica es una propiedad muy importante de los elementos de la tabla periódica, la cual está definida como el cambio de energía para un proceso en el que un átomo adquiere un electrón en fase gaseosa (Jonh, Paul & John, 2009). En este trabajo se calcula la afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata mediante un tratamiento totalmente relativista utilizando el programa de estructuras atómicas GRASP2K, sin embargo, hubo problemas de convergencia del programa $rscf2$ para obtener los orbitales espectroscópicos, pero se ha implementado el programa Hartree-Fock $(HF)$ de Froese Fischer actualizado en 2009 al paquete GRASP2K, de esta forma se ha solucionado el problema y se han generado los orbitales espectroscópicos no relativistas y luego se han transformado estos orbitales mediante las expresiones (1.120 y 1.121), para finalmente obtener los orbitales espectroscópicos relativistas y superar el problema de convergencia.

El cálculo en GRASP2K es análogo al del potencial de ionización, en este caso, los iones considerados son átomos de oro, cobre y plata con $Z+1$ electrones y se han considerado diferentes métodos de correlación aprovechando el enfoque del espacio activo que es una herramienta fundamental en este trabajo. Sin embargo, en todos los cálculos consideramos solamente una sola configuración de estado de referencia y no una multi referencia ya que los resultados obtenidos dependen de la calidad de la función de onda inicial.

### 3.6 Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de oro

La afinidad electrónica para el átomo de oro se muestra en la Tabla 3.4, en donde la configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ es para el ión oro con $(Z+1)$ electrones y los electrones de valencia son $4f^{14}5d^{10}6s^2$ que serán utilizados para el tratamiento de correlación electrónica

**Tabla 3.4**: Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de oro con GRASP2K incluyendo efectos relativista y correlación electrónica, comparado con métodos teóricos y experimentales.

| Método | Referencias | $AE\ (eV)$ | Error $\delta AE\ (eV)$ | Método |
|---|---|---|---|---|
| Experimental | (Hotop & Lineberger, 1985) | 2.30863 | | Espectroscopia de iones negativos Mediante estudios de captación de láser. |
| DC-CCSDTQ+BREIT+QED | Este trabajo | 2.3099 | -0.00127 | Operador Dirac-Coulomb-Hartree-Fock-Breit-QED incluyendo correlación electrónica vía interacción de configuración. |
| DC-CCSDTQP+BREIT+QED | (Pašteka, Eliav, Borschevsky, Kaldor, & Schwerdtfeger, 2017) | 2.3072 | 0.00143 | Multiconfiguración Dirac-Coulomb-Hartree-Fock mediante acoplamiento de clúster relativista usando GRASP (Dyall et al1989;Parpia et al 1996) como punto de inicio. |
| DKH2-CCSD(T) | (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) | 2.229 | 0.0796 | Douglas-Kroll que incluye contribuciones relativistas y acoplamiento de clúster que incluye correlación electrónica. |
| DKH2-MRCISD | (Pizlo, Jansen, Heß, & von Niessen, 1993) | 2.11 | 0.19863 | Douglas-Kroll con potencial de campo externo incluyendo tratamiento de correlación electrónica. |
| DKH2-ACPF | (Pizlo, Jansen, Heß, & von Niessen, 1993) | 2.28 | 0.02863 | Enfoque del operador Douglas-Kroll implementado con una función promedio para el funcional de energía del sistema atómico. |
| DC-CI+MBPT2 | (Dzuba, Flambaum, & Harabati, 2000) | 2.3070 | 0.00163 | Método ab initio relativista que combina el método de interacción de configuración con la teoría de perturbación de muchos cuerpos. |
| PP-CCSD(T) | (Schwerdtfeger, Brown, Laerdahl, & Stoll, 2000) | 2.22 | 0.08863 | Método del pseudopotencial de núcleo efectivo en un modelo Hartree-Fock, Moller–Plesset de segundo orden con agrupamiento acoplado. |

En la Tabla 3.4, la afinidad electrónica del átomo de oro que se ha logrado en este trabajo es el más próximo al valor experimental con apenas $-0.0013$ eV de error. El valor experimental extraído (Hotop & Lineberger, 1985) se ha realizado mediante espectroscopia de iones negativos, en donde la afinidad electrónica del átomo de oro se ha medido mediante la frecuencia de los fotones de salida umbral de la transición del estado fundamental de ión negativo al estado fundamental del átomo neutro más un electrón del umbral. Por otro lado, el cálculo con GRASP2K se ha logrado de manera exitosa, para esto se ha calculado la energía total del átomo de oro en estado fundamental mediante el siguiente procedimiento:

- Se ha considerado una sola configuración de referencia en estado fundamental con $Z$ electrones.
- Se ha obtenido los orbitales espectroscópicos mediante el potencial de Thomas-Fermi (2.2) y optimizados mediante el procedimiento de auto-consistencia de los orbitales atómicos del sistema.
- El procedimiento de correlación implica que el orbital de valencia $4f$ sea inactivo y los orbitales activos son $5d$,$6s$ y el orbital añadido es $5f$.
- Se ha incluido correlación valencia-valencia. De esta forma, las sustituciones de los electrones tomando un cuádruple nivel de excitación genera $2347$ configuraciones de estado, esto tiene el efecto directo de incrementar la energía total del sistema, la estimación de las funciones de onda radiales $5f$ fueron del tipo hidrogénicas y optimizadas.
- Las contribuciones Breit y QED fueron calculadas empleando el método de interacción de configuración, el factor numèrico que multiplica la frecuencia de intercambio de fotones virtuales ha sido modificada a $1x10^{-5}$ y la auto-energía de los electrones ha sido calculada hasta el numero cuantico $n = 6$ de la configuración electrónica del oro.
- Mediante estos procedimientos se ha obteniendo un resultado de $18999.5619350$ Hartrees.

Para el ión negativo de oro $(Z + 1)$ electrones, de manera similar:

- Se ha generado solamente un configuración de referencia en estado fundamental del ión.
- Para obtener los orbitales espectroscópicos se ha empleado el programa HF implementado en GRASP2K. HF obtiene los orbitales espectroscópicos no relativistas y el programa $mchfmchdf$ convertierte a orbitales espectroscópicos relativistas mediante las expresiones (1.120 y 1.121), de esta manera se supera el problema y se sigue el procedimiento de auto-consistencia de los orbitales.
- El procedimiento de correlación electrónica para el ión ha sido un poco más complicado y se han tomado los orbitales activos $5s$, $5p$ implicando una correlación

core-core, los orbitales $4f$, $5d$, $6s$ implicando una correlación valencia-valencia y core-valencia.

- Se ha incluido un cuádruple nivel de excitación generando $41608$ configuraciones de estado.
- El orbital añadido es $5f$ y se ha calculado mediante una función del tipo hidrogénica para una fácil convergencia del programa seguido de un procedimiento de auto-consistencia incrementando la energía total del sistema.
- Las contribuciones Breit y QED fueron incluidas mediante el procedimiento de interacción de configuración elevando la energía en estado fundamental del ión negativo y el factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones virtuales es $1x10^{-6}$ y la contribución de auto-energia ha sido evaluado hasta el nivel del numero cuantico $n = 6$ de la configuración electrónica
- El resultado por medio del procedimiento mensionado es $18999.6785539$ Hartrees y haciendo la diferencia se obtiene el resultado de la tabla 3.4.

El procedimiento descrito para el átomo de oro se puede visualizar en la tabla 3.4.1, además de otros cálculos para hallar la afinidad electrónica del átomo de oro en estado fundamental.

**Tabla 3.4.1**: Cálculos de energía total del átomo de oro utilizando GRASP2K incluyendo correlación y contribuciones radiativas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de $-19025.255602$ Hartrees y optimizado los orbitales iniciales mediante el procedimiento E(OL) se obtiene $-19035.561617$ Hartrees.

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial promedio* | *Energía E(OL) (a.u)* | *+BREIT (a.u)* | *+VP (a.u)* | *+SE (a.u)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Kr]4d(10,*)$ $4f(1,*)5s(2,i)5p(6,5)$ $5d(10,*)6s(1,*)$ | $5f$ | $SD$ | 509 | $-19008.764359$ | $-19011.603940$ | $-19014.1681944$ | $-19017.8575973$ | $-18999.6832688$ |
| $[Xe]4f(14,*)$ $5d(10,*)6s(1,*)$ | $5f$ | $SD$ | 178 | 19024.803971 | $-19017.709560$ | $-19014.1647476$ | $-19017.8541504$ | $-18999.6798219$ |
| $[Xe]4f(14,*)$ $5d(10,*)6s(1,*)$ | $5f6p$ | $SD$ | 434 | $-19025.045498$ | $-19023.223960$ | $-19014.1909839$ | $-19017.8803867$ | $-18999.7060546$ |
| $[Xe]4f(14,i)$ $5d(10,*)6s(1,*)$ | $5f$ | $SDTQ$ | 2347 | $-19021.075392$ | $-19028.234118$ | $-19014.0822193$ | $-19017.7716222$ | $-18999.5972942$ |
| $[Xe]4f(14,i)$ $5d(10,*)6s(1,*)$ | $5f$ | $SDTQ$ | 2347 | $-19021.075392$ | $-19028.234118$ | $-19014.0468601$ | $-19017.7362630$ | $-18999.5619350$ |

En la Tabla 3.4.1 se muestra algunos de los resultados empleando diferentes tipos de correlación electrónica y nivel de excitación. Se nota que el factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones juega un papel relevante y es crucial para lograr la precisión de la afinidad electrónica en este trabajo. Las correciones Breit y QED del sistema son calculadas de manera simultánea.

En la Tabla 3.4.2 se muestran cálculos de energía total del ión oro, para hallar la afinidad electrónica en estado fundamental.

**Tabla 3.4.2**: Cálculos de energía total del ión oro utilizando GRASP2K incluyendo correlación electrónica y efectos relativistas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de $-18779.980789$ Hartrees y optimizado los orbitales iniciales mediante el procedimiento E(OL) se obtiene una energía de $-19035.586301$ Hartrees.

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial* | *Energía E(OL) (a.u)* | *+BREIT (a.u)* | *+VP (a.u)* | *+SE (a.u)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Kr]4d(10,9)$ $4f(14,*)5s(2,1)$ $5p(6,i)5d(10,*)6s(2,*)$ | $5f$ | $SD$ | 124 | $-19009.846341$ | $-19012.880138$ | $-19014.1543838$ | $-19017.8447501$ | $-18999.6676210$ |
| $[Kr]4d(10,*)4f(14,*)$ $5s(2,*)5p(6,5)$ | $5f$ | $SD$ | 171 | $-19007.961673$ | $-19011.004102$ | $-19014.1580816$ | $-19017.8484478$ | $-18999.6713193$ |
| $[Kr]4d(10,i)$ $4f(14,*)5s(2,1)$ $5p(6,5)5d(10,*)6s(2,*)$ | $5f$ | $SD$ | 98 | $-19013.456810$ | $-19016.614600$ | $-19014.1546616$ | $-19017.8450279$ | $-18999.6678989$ |
| $[Xe]4d(10,i)$ $4f(14,*)5s(2,*)5p(6,*)$ $5d1(10.*)6s(2,*)$ | $5f$ | $SD$ | 111 | $-19013.216095$ | $-19017.357348$ | $-19014.1606544$ | $-19017.8510205$ | $-18999.6738927$ |
| $[Kr]4d(10,i)$ $4f(14,*)5s(2,*)5p(6,*)$ $5d(10.*)6s(2,*)$ | $5f$ | $SDTQ$ | 41608 | $-18991.042488$ | $-19000.185990$ | $-19014.1679401$ | $-19017.7836482$ | $-18999.6785539$ |

En la Tabla 3.4.2 se mustran diferentes tipos de correlación. Sin embargo, solo se muestra un orbital del espacio activo que es $5f$ , esto es debido a que no se optiene convergencia de los programas si se incluyen mas orbitales virtuales, el grid radial puede ser fino y se tiene que modificar en el código fuente, pero el procesador tiene que ser bastante eficiente por la memoria de almanemiento ya que se generan más de un millón de configuraciones de estado para ser evaluadas. Sin embargo, en este trabajo no ha sido necesario implementar esta alternativa ya que se ha incorporado el programa $HF$ de Froese Fischer para obtener los orbitales iniciales.

Se han tomado algunas referencias publicados en revistas indexadas para comprar el calculo de la afinidad electrónica mediante GRASP2K:

- Una de las referencias más recientes sobre el cálculo de esta propiedad es el trabajo de Pasteka, (Pašteka, Eliav, Borschevsky, Kaldor, & Schwerdtfeger, 2017) el método empleado es análogo al del potencial de ionización del oro descrito anteriormente. Este método utiliza el operador Hamiltoniano totalmente relativista Dirac-Coulomb incluyendo correlación electrónica empleando un conjunto de bases de Dyall (Kenneth G Dyall, 2004) y los efectos Breit y QED a la energía total del sistema atómico neutro y el ión negativo sugiriendo que las excitaciones triples son insuficientes para el tratamiento de correlación electrónica. Por lo tanto, el tratamiento de una cuádruple excitación en este trabajo ofrece un excelente resultado.
- Por otro lado, Neogrady y colaboradores (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) utilizan un enfoque estándar que utiliza un método de perturbación relativista con métodos de agrupamientos acoplados para tener en cuenta la correlación de

electrones no relativistas. Por lo tanto, es un método semi-relativista, que utiliza el operador Douglas-Kroll sin-par y sin-espín, incluyendo un conjunto de bases gaussianas (GTO).

- Un método similar al de Neogrády y colaboradores fue empleado por Pizlo y colaboradores (Pizlo, Jansen, Heß, & von Niessen, 1993) empleando el operador Douglas-Kroll con proyectores de campos externos a segundo orden en el potencial externo, utilizando un conjunto de bases auto-consistentes y realizando un tratamiento de correlación electrónica. Este método es conocido como DKH2-MRCISD.
- El mismo método ha sido mejorado por Pizlo y colaboradores, en donde se ha implementado un función promedio para obtener un resultado más próximo al valor experimental mediante un funcional de energía modificado. Este método es conocido como KH2-1CPF.
- Uno de los método teóricos de Dzuba y colaboradores (Dzuba, Flambaum, & Harabati, 2000) ha logrado una buena aproximación al valor experimental y utiliza el estudio de la unión entre un átomo de oro y un positrón formado sistemas de positrones de átomos. Para el cálculo han utilizado orbitales de tipo Slater para los electrones de valencia y el operador Hamiltoniano es de Dirac-Hartree-Fock, es decir, un operador relativista y para excitaciones del núcleo implementa la teoría de muchos cuerpos (MBPT) para usar el método de interacción de configuración e incluir correlación electrónica al sistema.
- Los métodos pseudopotenciales fueron utilizados por Schwerdtfeger y compañeros de trabajo (Schwerdtfeger et al., 1995; Schwerdtfeger, Brown, Laerdahl, & Stoll, 2000). Este método básicamente evita las funciones básicas necesarias para una descripción del núcleo electrónico y la estructura nodal interna de los orbitales de valencia y han sido mejorados tomando potenciales eficaces para el core y el núcleo del átomo en un modelo Hartree-Fock-Moller–Plesset de segundo orden con agrupamiento acoplado. Este método utiliza un enfoque molecular, por lo tanto, utiliza diferentes algoritmos que GRASP2K que utiliza un tratamiento relativista explotando las propiedades de los orbitales del campo central.

### 3.7 Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de cobre

El valor calculado de afinidad electrónica del átomo de cobre se muestra en la tabla 3.5. La configuración electrónica del átomo de cobre con $Z + 2$ electrones es $[Ar]3d^{10}4s^2$, en donde los orbitales $3d^{10}4s^2$ son considerados los orbitales de valencia y son utilizados para la correlación electrónica mediante el enfoque del espacio activo restringido.

**Tabla 3.5**: Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de cobre mediante GRASP2K incluyendo correlación electrónica, comparados con métodos teóricos y experimentales.

| Método | Referencias | $AE\ (eV)$ | Error $\delta AE\ (eV)$ | Método Teórico |
|---|---|---|---|---|
| Experimental | (Hotop & Lineberger, 1985) | 1.226 | | Espectroscopia de iones negativos mediante estudios de captación de láser. |
| DC-CCSDTQ+BREIT+QED | Este trabajo | 1.224 | 0.002 | Operador Dirac-Coulomb-Hatree-Fock-Breit-QED incluyendo correlación electrónica y contribuciones QED mediante interacción de configuración |
| DKH2-CCSD(T) | (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) | 1.236 | -0.010 | Hamiltoniano Douglas-Kroll que incluye contribuciones relativistas y acoplamiento de clúster que incluye correlación electrónica. |
| QCISD(T) | (Schwerdtfeger & Bowmaker, 1994) | 1.199 | 0.027 | Método de pseudopotencial relativista incluyendo correlación electrónica utilizando interacción de configuración mediante QCI. |
| MRCI | (Marian, 1990) | 1.01 | 0.216 | Método del operador Hamiltoniano sin-spin sin-par con contribuciones relativistas utilizando una multireferencia para la correlación electrónica mediante interacción de configuración. |

La afinidad electrónica en la tabla 3.5 es muy próxima al valor experimental (Hotop & Lineberger, 1985) con apenas $0.02$ eV de error. El valor experimental extraído se ha realizado mediante espectroscopia de iones negativos, en donde la afinidad electrónica del átomo de cobre se ha medido mediante la frecuencia de los fotones de umbral de la transición del estado fundamental de ión negativo al estado fundamental del átomo neutro más un electrón del umbral. Los resultados mostrados fueron obtenidos mediante el siguiente procedimiento:

- En este trabajo se utiliza GRASP2K y $HF$ para calcular la afinidad electrónica del átomo de cobre.
- Los orbitales espectroscópicos fueron obtenidos mediante el potencial estadístico de Thomas-Fermi (2.2) y se ha considerado una sola configuración en estado fundamental $[Ar]3d^{10}4s^{1}$.
- Los orbitales fueron optimizados mediante el procedimiento de campo auto-consistente.
- Para el tratamiento de correlación electrónica se ha incluido correlación valencia-valencia, core-valencia y se ha añadido dos orbitales $4pd$ con simples y dobles excitaciones generando una multiconfiguración de $706$ configuraciones de estado cuyo efecto fue incrementar la energía en estado fundamental.
- Mediante el método de interacción de configuración se han incluido las contribuciones Breit con un factor multiplicativo a la frecuencia de intercambio de fotones virtuales de $1x10^{-8}$ y las contribuciones QED de polarización al vacío y auto-energía de los electrones.
- Mediante este procedimiento se ha generando una energía en estado fundamental de $1652.6562474$ Hartrees.

Por otro lado, para el átomo de cobre con $Z+1$ electrones se ha seguido el siguiente procedimiento:

- Se han generado los orbitales espectroscópicos mediante el programa $HF$ implementado en el paquete de estructuras atómicas, puesto que no converge si se utiliza solamente GRASP2K de esta forma se supera el problema de convergencia.
- Estos orbitales fueron optimizados mediante el procedimiento de campo auto-consistente, se han considerado las correlaciones valencia-valencia $+$ core-core y se han añadido los orbitales virtuales en el espacio activo $4pd$ incluyendo simples-dobles-triples y cuádruples excitaciones para generar un multiconfiguración de $25571$ estados que fueron optimizados teniendo un efecto de incrementar la energía en estado fundamental del ión.
- Las correcciones relativistas Breit con un factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones de $1x10^{-7}$ y los efectos QED han sido añadidas mediante el método de interacción de configuración.
- Mediante el procedimiento anterior se ha obtenido una energía total de $1652.7020050$ Hartrees.

De esta forma, la afinidad electrónica del átomo de cobre se muestra en la tabla 3.5.

En la Tabla 3.5.1 se presenta el resultado descrito anteriormente para el átomo neutro de cobre con $Z$ electrones y resultados de energía total utilizando GRASP2K.

**Tabla 3.5.1**: Cálculo de energía total del átomo de cobre en estado fundamental utilizando GRASP2K incluyendo correlación electrónica y efectos relativistas. La energía de los orbitales iniciales Dirac-Coulomb es $-1651.1257965$ Hartrees y mediante el procedimiento auto-consistente de los orbitales iniciales se obtiene $-1653.4550651$ Hartrees

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial promedio* | *Energía* $E(OL)\ (a.u)$ | $+BREIT\ (a.u)$ | $+VP\ (a.u)$ | $+SE\ (a.u)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[He]2s(2,*)2p(6,i)$ $3s(2,*)3p(6,i)$ $3d(10,*)4s(1,*)$ | $4p$ | $SD$ | 94 | $-1612.8791033$ | $-1633.2696369$ | $-1652.7960188$ | $-1652.8412540$ | $-1652.3537357$ |
| $[Ne]3s(2,i)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(1,*)$ | $4pdf5s$ | $SD$ | 879 | $-1641.8695330$ | $-1643.6801610$ | $-1653.2988974$ | $-1653.3441337$ | $-1652.6631598$ |
| $[Ne]3s(2,i)3p(6,i)$ $3d(10,*)4s(1,*)$ | $4pdf5s$ | $SD$ | 311 | $-1644.0039407$ | $-1647.4832845$ | $-1653.1398047$ | $-1653.1850411$ | $-1652.6864671$ |
| $[He]2s(2,1)2p(6,5)$ $3s(2,i)$ $3p(6,5)3d(10,*)4s(1,*)$ | $4pd$ | $SD$ | 706 | $-1602.2314732$ | $-1621.9447594$ | $-1653.1020393$ | $-1653.1472745$ | $-1652.6487037$ |
| $[He]2s(2,1)2p(6,5)$ $3s(2,i)3p(6,5)$ $3d(10,*)4s(1,*)$ | $4pd$ | $SD$ | 706 | $-1602.2314732$ | $-1621.9447594$ | $-1653.1095830$ | $-1653.1548182$ | $-1652.6562474$ |

En la Tabla 3.5.1 se muestran los cálculos detallados para alcanzar el valor de energía total para el cobre en estado fundamental, el factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones virtuales juega un rol muy importante para llegar al valor calculado de energía total del átomo de cobre, la línea de color celeste es el valor tomado en este trabajo. Mientras que el mismo cálculo se realiza en la penúltima línea, pero con un factor multiplicativo de $1x10^{-6}$ por defecto y no es suficiente para alcanzar la precisión de la afinidad electrónica.

Por otro lado, la tabla 3.5.2 muestra los cálculos para el ión cobre con $Z+1$ electrones.

**Tabla 3.5.2**: Cálculo de energía total del ión cobre utilizando GRASP2K incluyendo correlación electrónica y efectos relativistas. La energía inicial Dirac-Coulomb en estado fundamental es $-1652.9975285$ Hartrees y mediante el procedimiento auto-consistente E(OL) de los orbitales iniciales se obtiene $-1653.4562923$ Hartrees.

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial promedio* | *Energía* $E(OL)\ (a.u)$ | $+BREIT\ (a.u)$ | $+VP\ (a.u)$ | $+SE\ (a.u)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Ne]3s(2,1)3p(6,5)$ $3d(10,*)4s(2,*)$ | $4p$ | $SD$ | 29 | $-1646.5205108$ | $-1653.484494910$ | $-1652.8069039$ | $-1652.8521401$ | $-1652.3535583$ |
| $[Ne]3s(2,*)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(2*)$ | $4pd$ | $SD$ | 153 | $-1641.96999914$ | $-1645.0972699$ | $-1653.1267953$ | $-1652.6734466$ | $-1652.6734466$ |
| $[Ne]3s(2,1)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(1,*)$ | $4pd$ | $SD$ | 149 | $-1642.1325046$ | $-1645.2783609$ | $-1653.1258508$ | $-1653.1710873$ | $-1652.6725018$ |
| $[Ne]3s(2,*)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(2,*)$ | $4pd$ | $SD$ | 706 | $-1640.9722546$ | $-1642.3697943$ | $-1653.3056952$ | $-1653.3509314$ | $-1652.8523488$ |
| $[Ne]3s(2,*)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(2,*)$ | $4pd$ | $SDTQ$ | 25571 | $-1653.685997770$ | $-1638.0475660$ | $-1653.1553534$ | $-1653.2005898$ | $-1652.7020050$ |

En la Tabla 3.5.2 se muestran diferentes tipos de correlación electrónica con un nivel de excitación simple y doble. Sin embargo, tomando excitaciones altas se ha logrado un valor próximo al experimetal generando $25571$ configuraciones de estado, como se puede observar las altas excitaciones generalmente genera miles y millones de configuraciones de estado y el tiempo de procesamiento se extiende. Todos los cálculos se han realizado con los orbitales iniciales generados con la ayuda del programa $HF$ de Froese Fischer.

Se han tomado algunas referencias publicadas en revistas indexadas para comparar con los resultados utilizando GRASP2K:

- Para el cálculo de la afinidad electrónica del cobre Neogrady y colaboradores (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) utilizan un enfoque estándar utilizando un método de perturbación relativista con métodos de agrupamiento acoplados para tener en cuenta la correlación de electrones no relativistas. Por lo tanto, es un método semi-relativista, que utiliza el operador Douglas-Kroll sin-par y sin-espín, incluyendo un conjunto de bases gaussianas (GTO) y los orbitales utilizados para correlacionar son $3s3p3d$ y $4s$. De manera similar, en este trabajo se utiliza hasta el nivel $2s$ para la correlación electrónica en el ión.
- El método empleado por Schwerdtfeger y colaboradores (Schwerdtfeger & Bowmaker, 1994) utilizan psudopotenciales implementado con el procedimiento de correlación electrónica basado en el método de interacción de configuración cuadrática (QCI). Este método puede ser restringido con simples, doble o triples sustituciones recibiendo el acrónimo de QCISD (T).
- Por otra parte, se ha realizado el cálculo de la afinidad electrónica del cobre por Marian (Marian, 1990), por medio de un operador Hamiltoniano que no considera el spin, pero con contribuciones relativistas de masa-velocidad y el operador de Darwin, estos estudios se han basado tomando una multireferencia para el tratamiento de correlación por medio del método de interacción de configuración.

### 3.8 Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de plata

El cálculo de la afinidad electrónica del átomo de la plata se muestra en la tabla 3.6 cuya configuración electrónica para el ión es $[Kr]4d^{10}5s^2$, mostrando una gran precisión con respecto al valor experimental publicado.

**Tabla 3.6**: Cálculo de la afinidad electrónica del átomo de plata en estado fundamental, usando GRASP2K, incluyendo excitaciones simples y dobles para el tratamiento de correlación electrónica.

| Método | Referencias | $AE\ (eV)$ | Error $\delta AE\ (eV)$ | Método Teórico |
|---|---|---|---|---|
| Experimental | (Hotop & Lineberger, 1985) | 1.303 | | Espectroscopía de iones negativos mediante estudios de captación de láser. |
| DC-CCSDT+BREIT+QED | Este trabajo | 1.305 | 0.004 | Operador Dirac-Coulomb-Hartree-Fock-Breit-QED incluyendo correlación electrónica vía interacción de configuración. |
| DKH2-CCSD(T) | (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) | 1.254 | 0.114 | Douglas-Kroll que incluye contribuciones relativistas y acoplamiento de clúster que incluye correlación electrónica. |
| QCISD(T) | (Schwerdtfeger & Bowmaker, 1994) | 1.199 | 0.104 | Método de pseudopotencial relativista incluyendo correlación electrónica utilizando interacción de configuración mediante QCI. |

La afinidad electrónica del átomo de plata en la tabla 3.6 es muy próxima al valor experimental con un error de apenas $0.004$ eV. El valor experimental extraído (Hotop & Lineberger, 1985) se ha realizado mediante espectroscopia de iones negativos, en donde la afinidad electrónica del átomo de plata se ha medido mediante la frecuencia de los fotones de umbral de la transición del estado fundamental de ión negativo al estado fundamental del átomo neutro más un electrón del umbral. Para hallar la afinidad electrónica del átomo de plata se ha seguido el siguiente procedimiento:

- Primero se ha calculado la energía en estado fundamental del átomo de plata con $Z$ electrones, para esto se ha generado una simple configuración de referencia, sin embargo, se ha tenido problemas de convergencia de los orbitales espectroscópicos y se ha utilizado el programa $HF$. De esta forma, se ha solucionado el problema.
- Se ha hallando los orbitales espectroscópicos relativistas mediante la ecuación (2.3 y 2.4) de forma auto-consistente, utilizando el enfoque de campo central.
- Por otro lado, la correlación de electrones se ha realizado mediante una expansión de la configuración de referencia a los orbitales virtuales tomando $4f$ y $5p$ e

incluyendo correlación de tipo core-valencia y valencia-valencia con un nivel de triple excitación generando $20196$ configuraciones de estado.

- Los orbitales virtuales han sido tomados como funciones hidrogenadas para la convergencia de los programas y seguido por un procedimiento de auto-consistencia teniendo un efecto directo de un aumento sobre la energía total del sistema.
- Las contribuciones Breit y QED fueron agregadas mediante el procedimiento de interacción de configuración, el factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones virtuales fue de $1x10^{-6}$ y la corrección de la auto energía ha sido tomada hasta el nivel $n = 5$ de la configuración electrónica de referencia.
- Mediante el procedimiento descrito se ha logrado una enegìa en estado fundamental de $5308.9363909$ Hartrees.

Por otro lado, el tratamiento para hallar la energía total el ión negativo plata se ha logrado mediante el siguiente procedimiento:

- Los orbitales espectroscópicos se han generado mediante el programa HF seguido del procedimiento de auto-consistencia de los orbitales tomando una simple configuración de referencia.
- El tratamiento de correlación electrónica ha sido tomado hasta el nivel $3s$ incluyendo correlación del tipo core-valencia y valencia-valencia.
- Los orbitales virtuales son $4f$ y $5p$ que han sido tomados como funciones hidrogenadas y se han incluido una simple y doble excitación generando $337$ configuraciones de estado, optimizadas mediante el procedimiento de campo auto-consistente teniendo un efecto directo de un incremento de energía del sistema iónico.
- Las contribuciones Breit y QED han sido evaluadas con un factor de frecuencia de intercambio de fotones virtuales de $1x10^{-5}$ y la corrección de auto-energía ha sido tomando hasta el nivel $n = 5$.
- Mediante el procedimiento descrito se ha obteniendo un resultado de energìa total del sistema de $5308.9843729$ Hartrees.

Haciendo la diferencia de las energías de los estados atómicos calculados se obtiene el valor observado en la tabla 3.6 cuyo valor es mucho más próximo al resultado experimental que otros resultados teóricos.

Los resultados descritos anteriormente, se pueden visualizar en las tablas 3.6.1 y 3.6.2 para átomo de plata neutro en estado fundamental y el ión plata en estado fundamental.

**Tabla 3.6.1**: Cálculos de energía total del sistema atómico de plata utilizando GRASP2K incluyendo efectos de correlación electrónica y relativitas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de $-5305.1723483$ Hartrees y optimizada mediante el procedimiento de campo auto-consistente E(OL) de los orbiales iniciales se obtiene $-5314.6333931$ Hatrees.

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial* promedio | *Energía* $E(OL)\ (a.u)$ | $+BREIT\ (a.u)$ | $+VP\ (a.u)$ | $+SE\ (a.u)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Kr]4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f$ | $SD$ | 70 | $-5314.786843114$ | $-5310.5129060$ | $-5311.2436631$ | $-5311.5796866$ | $-5308.8907410$ |
| $[Kr]4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f5p$ | $SD$ | 191 | $-5311.5773736$ | $-5311.6570713$ | $-5311.2763022$ | $-5311.6123256$ | $-5308.9233800$ |
| $[Kr]4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f5p$ | $SDT$ | 386 | $-5311.3014376$ | $-5311.4636625$ | $-5311.2763483$ | $-5311.6123717$ | $-5308.9234261$ |
| $[Ar]3d(10,*)4s(2,1)$ $4p(6,*)4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f5p$ | $SD$ | 1054 | $-5291.7887747$ | $-5272.3238773$ | $-5311.3182399$ | $-5311.6542628$ | $-5308.9653173$ |
| $[Ar]3d(10,9)4s(2,1)$ $4p(6,5)4d(10,*)5s(1,*)$ | $4f5p$ | $SDT$ | 20196 | $-5286.4750850$ | $-5298.2706307$ | $-5311.2893095$ | $-5311.6253324$ | $-5308.9363909$ |

En la Tabla 3.6.1 se muestran los cálculos para el átomo de plata en estado fundamental, los orbitales espectroscópicos fueron generados con la ayuda del programa $HF$. En algunas oportunidades, las correlaciones simples no ofrecen resultados relevantes como en este caso. Por lo tanto, se tiene que tomar correlaciones electrónicas más complicadas para lograr el resultado esperado.

De manera similar para el cálculo del ión plata se toman correlaciones desde el núcleo, la Tabla 3.6.2 muestra los cálculos mediante GRASP2K.

**Tabla 3.6.2**: Cálculos de energía total del ión de plata en estado fundamental utilizando GRASP2K incluyendo correlación electrónica y efectos relativitas. Con energía inicial Dirac-Coulomb de $-5305.1760257$ Hartrees y optimizando los orbitales iniciales mediante el procedimiento de campo auto-consistente se obtiene una energía total promedio de $-5314.6379461$ Hartrees.

| *Orbitales de correlación* | *Espacio Activo* | *Nivel Excit.* | *CFEs* | *Energía inicial promedio* | *Energía* $E(OL)\ (a.u)$ | $+BREIT\ (a.u)$ | $+VP\ (a.u)$ | $+SE\ (a.u)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Kr]4d(10,*)5s(2,*)$ | $4f5p$ | $SD$ | 32 | $-5311.1838920$ | $-5310.5380846$ | $-5311.2473021$ | $-5311.5833319$ | $-5308.8943297$ |
| $[Ar]3d(10.*)4s(2,1)$ $4p(6,*)4d(10,*)5s(2,*)$ | $4f5p$ | $SD$ | 333 | $-5292.1586216$ | $-5272.2661314$ | $-5311.3220739$ | $-5311.6581034$ | $-5308.9691011$ |
| $[Ar]3d(10.i)4s(2,*)4p(6,5)$ $4d(10,*)5s(2,*)$ | $4f5p$ | $SD$ | 118 | $-5292.1586216$ | $-5272.2661314$ | $-5311.3220739$ | $-5311.6581034$ | $-5308.9691011$ |
| $[Ne]3s(2,c)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(2,*)$ $4p(6,i)4d(10,*)5s(2,*)$ | $4f5p$ | $SD$ | 337 | $-5281.1040677$ | $-5261.8445389$ | $-5311.3374723$ | $-5311.6735009$ | $-5308.9844985$ |
| $[Ne]3s(2,c)3p(6,*)$ $3d(10,*)4s(2,*)$ $4p(6,i)4d(10,*)5s(2,*)$ | $4f5p$ | $SD$ | 337 | $-5281.1040677$ | $-5261.8445389$ | $-5311.3373466$ | $-5311.6733751$ | $-5308.9843729$ |

Los orbitales espectroscópicos se han generado con ayuda del programa $HF$ cuyos resultados se muetran en la Tabla 3.6.2, el resultado tomado para el cálculo de la afinidad

electrónica se muestra en la línea de color celeste, en donde el factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones virtuales es de $1x10^{-5}$ mientras que para el resto de los cálculos se ha tomado por defecto $1x10^{-6}$. Por el cambio de este parámetro se pueden esperar una mejora en los cálculos numéricos.

Se han citado algunas referencias publicadas en revistas indexadas para comparar con el resultado obtenido mediante GRASP2K:

- El trabajo de investigación de Neogrady y colaboradores (Neogrady, Kello, Urban & Sadlej, 1997) utilizan un enfoque estándar mediante un método de perturbación relativista con métodos de agrupamientos acoplados para tener en cuenta la correlación de electrones no relativistas. Por lo tanto, es un método semi-relativista, que utiliza el operador Douglas-Kroll sin-par y sin-espín, incluyendo un conjunto de bases gaussianas (GTO).
- Los métodos que utilizan pseudopotenciales fueron utilizados por Schwerdtfeger y colaboradores (Schwerdtfeger & Bowmaker, 1994), este método básicamente evita las funciones básicas necesarias para una descripción del núcleo electrónico y la estructura nodal interna de los orbitales de valencia y han sido mejorados tomando potenciales eficaces para el core y el núcleo del átomo en un modelo Hartree-Fock-Moller–Plesset de segundo orden con agrupamiento acoplado, este método utiliza un enfoque molecular. Por lo tanto, utiliza diferentes algoritmos que GRASP2K que utiliza un tratamiento relativista explotando las propiedades de los orbitales del campo central.

# Capítulo 4

## Conclusiones y sugerencias

**Conclusiones:**

1. En este trabajo de investigación se concluye que, se ha logrado calcular el potencial de ionización y afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata utilizando el paquete de estructuras atómicas GRASP2K, alcanzando una muy buena precisión respecto a los valores experimentales y teóricos encontrados en artículos publicados.
2. Los resultados obtenidos del potencial de ionización para los átomos de oro, cobre y plata son $9.2217\ (9.2255)$ eV, $7.738(7.735)$ eV y $7.571(7.575)$ eV, respectivamente (los valores experimentales se muestran en paréntesis). Por otro lado, las afinidades electrónicas son $2.3099(2.30863)$ eV, $1.224(1.226)$ eV y $1.305(1.303)$ eV, respectivamente.
3. Se concluye que los cálculos con GRASP2K que utiliza la teoría de la electrodinámica cuántica variacional son muy sensibles a los cambios de parámetros del grid radial (2.1) de los orbitales radiales y el factor multiplicativo de la frecuencia de intercambio de fotones virtuales en la contribución Breit.
4. La correlación electrónica juega un rol de suma importancia, en este trabajo se han utilizado los tipos de correlación valencia-valencia, core-valencia y core-core, en algunos casos una mezcla; generando una multiconfiguración de estados que dan buenos resultados.
5. Los efectos relativistas, la interacción de Breit y QED evidentemente dan la estabilidad de energía del sistema atómico neutro o ión.

**Sugerencias:**

Las sugerencias para los futuros trabajos de investigación son:

1. Empezar a utilizar GRASP2K para manipular fácilmente las nuevas actualizaciones del programa donde actualmente se ha publicado una nueva versión llamado GRASPDEV_V1, este programa trabaja en paralelo, solicita un permiso de usuario y tiene muchas herramientas de mayor aplicación que GRASP2K. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que no se muestra explícitamente el código fuente.
2. Este trabajo se puede mejorar alcanzando una mejor precisión respecto a los valores experimentales, para esto se sugiere trabajar en una supercomputadora para poder procesar millores de configuraciones de estado, esto se debe realizar con mucho cuidado y sin perder de vista el sentido físico.
3. El programa GRASP2K tiene limitaciones en la convergencia de los programas, en especial para obtener los orbitales espectroscópicos. Se sugiere implementar el

programa $HF$ de Froese Fischer y también se sugiere que el usuario pueda cambiar los parámetros del programa especialmente del grid radial.

# Apéndice

Esta sección está dedicada especialmente a los detalles de los cálculos con GRASP2K para hallar el potencial de ionización del átomo de oro en estado fundamental, el cálculo realizado en esta sección es análogo para los potenciales de ionización de los átomos de cobre, plata y la propiedad de afinidad electrónica de oro, cobre y plata, que también se realizaron pero, en medida de espacio no fueron publicados. De manera similar, el procedimiento mostrado en este apéndice es para hallar la afinidad electrónica de los átomos de oro, cobre y plata, los mismos que no se muestran por la extensión de las ejecuciones de los programas.

## Apéndice A

### Cálculo de la energía total promedio para el átomo de oro con $Z$ electrones y $Z-1$ electrones con GRASP2K.

El programa de estructuras atómicas GRASP2K (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013) es un paquete que necesita ser instalado y manipulado en modo súper usuario, en este trabajo se ha utilizado un ordenador de marca Toshiba i3 y el programa también fue instalado en ordenadores Lenovo i7 del área de Física Teórica en plataforma Linux (Ubuntu). De esta manera, comenzamos a utilizar el programa.

Los comandos para entrar en modo súper usuario en el terminal son:

1. Primero escribimos cd..
2. Ubicamos el sistema con cd home.
3. Escribimos el nombre del usuario, en este caso es dc raul.
4. Ubicamos el programa en cd Escritorio.
5. Ubicamos la carpeta con cd G.
6. Por último se ubica en el comando cd grasp2k_v1_1, para comenzar a trabajar.
7. Antes de correr los programas es necesario recompilar las rutinas del programa, para esto es necesario ejecutar:
   -make-environment_pgf
   -cd src
   -make

Siguiendo el procedimiento anterior se obtiene los ejecutables del programa para empezar a trabajar. La figura A.1, muestra un esquema práctico recomendado para los usuarios por los autores del programa (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013) , para evaluar algún valor de expectación.

iso (Generación de los datos nucleares)

↓

jjgen (Generación de la lista configuración de estado)

↓

jjreduce3 ( Reducción de la lista de configuración)

↓

jsplit (Reagrupación de la lista de configuración en forma de bloques)

↓

mcp3 (Integración angular)

↓

erwf (Generación de orbitales radiales)

↓

rscf2 (Procedimiento de campo auto-consistente)

↓

rci3 (Interacción de configuración relativista con interacción opcional Breit)

↓

jj2lsj (Transformación de representación desde acoplamiento jj a L-SJ)

↓

Biotra3 (Transformación biortonormal) → rhfs.ama2 (Evaluación de los valores de expectación)

Bioscl3 (Evaluación de los valores de expectación)

**Figura A.1**: Secuencia típica de ejecución del programa GRASP2K para evaluar diferentes valores esperados (Jönsson, Gaigalas, Bieroń, Fischer, & Grant, 2013).

Utilizando la sugerencia de los autores, a continuación presentamos la ejecución de una secuencia de programas para hallar los niveles de energía y energía total promedio del átomo neutro de oro (con $Z$ electrones) y su ión ($Z-1$ electrones) para hallar la propiedad atómica de potencial de ionización, para esto usamos el método descrito en la Figura A.1,

los programas están diseñados para que el usuario realice una entrada de datos, es decir, compilar el programa para que posteriormente sea almacenado en un archivo para su posterior llamado de los diferentes programas que lo requieran.

Se empieza ejecutando el programa $iso$, que requiere la entrada de los siguientes datos: el número atómico del elemento químico, masa atómica en números enteros, se elige el modelo de carga nuclear de Fermi de dos parámetros y es por esta elección que se proporcionarán los parámetros de la distribución de carga nuclear en unidades de Fermi, masa nuclear en unidades de masa atómica (u.m.a), espín nuclear, momento dipolar nuclear en magnetones nuclear y momento cuadripolar nuclear en barns, toda esta información se presenta en la Tabla A.1.

**Tabla A.1**: Se muestran las propiedades atómicas y nucleares para la entrada de datos al programa $iso$, que fueron extraídas desde tablas de datos nucleares y atómicos (Fuller, 1976) y (Hotop & Lineberger, 1985).

| Propiedad | Átomo de oro | Átomo de plata | Átomo de cobre |
|---|---|---|---|
| Número atómico | 79 | 47 | 29 |
| Número de masa (entero) | 197 | 108 | 63 |
| Masa del átomo neutro (en u.m.a) | 196.966 | 107.868 | 63.546 |
| Número cuántico de espín nuclear (I) (en unidades de $\mathbf{h} / 2\ \boldsymbol{pi}$) | 1.5 | 0.5 | 1.5 |
| Momento dipolar nuclear (en magnetones nucleares) | 0.145 | $-0.113$ | 2.2228 |
| Memento quadripolo nuclear (en barns): | 0,59 | 0.98 | $-0.211$ |

En la Tabla A.1, se muestran los datos nucleares para ejecutar el programa $iso$, luego de compilar el programa se generará un archivo con los datos proporcionados que serán guardados por el momento en un archivo llamado $isodata$, que después será llamado y usado por los programas $jjgen, jsplit, mcp3, erwf, rscf2$ y $rci3$.

Se muestra el archivo que contiene los datos nucleares, después de ejecutar $iso$:

Atomic number:

```
  79.000000000000000

Mass number (integer) :

  197.00000000000000

Fermi distribution parameter a:

 0.52338755531043146

Fermi distribution parameter c:

  6.5507652385800981

Mass of nucleus (in u.m.a):

  196.96600000000001

Nuclear spin (I) (in units of ħ):

  1.5000000000000000

Nuclear dipole moment (in nuclear magnetons):

 0.14499999999999999

Nuclear quadrupole moment (in barns):

 0.58999999999999997
```

El programa $jjgen$ (Sturesson, Jönsson, & Froese Fischer, 2007) se utiliza para generar la lista de configuración de referencia. El átomo de oro tiene una configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{1}$, en este trabajo se considera que los orbitales activos son $4f^{14}5d^{10}6s^{1}$ , mientras que $[Xe]$ es su core. Una vez que se han generado los datos nucleares del átomo se ejecuta el programa $jjgen$ para el átomo de oro:

```
Version 2

   *  : new list

   e  : expand existing list

   q  : quit


 Default, reverse, symmetry or user specified ordering? (*/r/s/u)
```

Highest principal quantum number, n? (1..15)

6

Highest orbital angular momentum, l? (s..h)

f

Are all these nl-subshells active? (n/*)

n

Limitations on population of n-subshells? (y/*)

Highest n-number in reference configuration? (1..6)

6

Predefine open, closed or no core? (o/c/*)

c

Select core,

1: He ( 1s(2) = 2 electrons)

2: Ne ([He] + 2s(2)2p(6) = 10 electrons)

3: Ar ([Ne] + 3s(2)3p(6) = 18 electrons)

4: Kr ([Ar] + 3d(10)4s(2)4p(6) = 36 electrons)

5: Xe ([Kr] + 4d(10)5s(2)5p(6) = 54 electrons)

6: Rn ([Xe] + 4f(16)5d(10)6s(2)6p(6) = 86 electrons)

5

1s is part of the predefined core.

2s is part of the predefined core.

2p is part of the predefined core.

3s is part of the predefined core.

3p is part of the predefined core.

3d is part of the predefined core.

4s is part of the predefined core.

4p is part of the predefined core.

4d is part of the predefined core.

Number of electrons in 4f? (0..14)

14

Closed, inactive, active or minimum? (c/i/*/0..13)

5s is part of the predefined core.

5p is part of the predefined core.

Number of electrons in 5d? (0..10)

10

Closed, inactive, active or minimum? (c/i/*/0..9)

Number of electrons in 5f? (0..14)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

Number of electrons in 6s? (0..2)

1

Inactive or active? (i/*)

Number of electrons in 6p? (0..6)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

```
i

 Number of electrons in 6d? (0..10)

0

 Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

 Number of electrons in 6f? (0..14)

0

 Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

 Resulting 2*J-number? lower, higher (J=1 -> 2*J=2 etc.)

1,1

 Number of excitations = ? (0..25)

0

 One configuration state has been generated.

 One configuration state in the final list.


 You have the possibility to generate another list

 This list must have the same 2*J values as

 previous lists of the same parity

 Generate another list? (y/*)
```

Se observa que se ha generado solamente una configuración de estado en la lista y no se considera una multi-configuración inicial. En la última parte del programa hace mención de que se puede generar otra lista de configuración de referencia si se tiene otro resultado de $2 * J$, es decir, que el átomo de oro en su configuración de estado fundamental solamente tiene un momento angular total que es $J = 1/2$ (NIST), por lo tanto el resultado inicial y final es $J * 2 = 1$. De esta forma se genera los archivos de salida $clist.log$ y $clist.out$ que guardan la información de la lista de configuración de estado inicial para que luego serán

llamadas y utilizadas por los programas $jsplit, mcp3, erwf, rscf2$ y $rci3$. Por lo tanto, las matrices de los operadores son construidos por elección de la configuración de estado de referencia, y cada elemento de matriz es descompuesto en una combinación lineal de coeficiente numéricos, los cuales dependen de los esquemas de acoplamiento y de sus simetrías. Las asignaciones d elos electrones en las subcapas, se realizan teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli.

El programa $jsplit$ se utiliza para clasificar la configuración de estado existente de acuerdo a su paridad y momento angular. Una vez que se tiene la configuración de referencia inicial, se ejecuta el programa $mcp3$ que realiza las integraciones angulares de los elementos de matriz Hamiltoniana Dirac-Coulomb (2.63), asociados a la repulsión instantánea Coulomb de pares de electrones, el módulo trabaja en acoplamiento$-jj$. Los archivos generados están con la terminación mcp.xx , esto es,

```
=====================================================

    MCP3: Execution Begins ...

=====================================================

Default settings?  (y/n) y

Block        1 ,  ncf =        1

Loading CSL file ... Header only

There are/is        22  relativistic subshells;


Block        1 ,  ncf =        1

Loading CSL File for block        1

There are        1  relativistic CSFs... load complete;

Analysing sparse matrix array definition file ...        30

 ... complete; density of non-zero elements of H(DC):        1 /        1

Sorting 0 T coefficients ...        31

Sorting 0 V(k=0) coefficients ...        32

Sorting 0 V(k=1) coefficients ...        33

Sorting 0 V(k=2) coefficients ...        34
```

```
Sorting 0 V(k=3) coefficients ...        35

Sorting 0 V(k=4) coefficients ...        36

Sorting 0 V(k=5) coefficients ...        37

Sorting 0 V(k=6) coefficients ...        38

Sorting 0 V(k=7) coefficients ...        39

====================================================

    MCP3: Execution Finished ...

====================================================
```

El archivo $mcp.03$ guarda la información de la matriz Hamiltoniana, el archivo asociado con $mcp.31$ está relacionado con la energía cinética del Hamiltoniano $I(ab)$, y por último, los archivos $mcp.31$, $mcp.32$,… $mcp.39$, están vinculados a $R^k(ab,cd)$ con $K = 1,2 \ldots ,9$, que son las integrales de Slater asociados al potencial de Coulomb.

Se ejecuta el programa $erwf$ que realiza el cálculo de las funciones de onda radial $P_{nlj}(r)$ y $Q_{nlj}(r)$ que son requeridos para realizar el procedimiento de campo auto-consistente por el programa $rscf2$; $erwf$ calcula las funciones de onda de las subcapas mediante el potencial estadístico Thomas-Fermi (Thomas, 1927; Fermi, 1928; Condon & Shortley, 1953). En este procedimiento uno se puede encontrar con el problema de la convergencia del programa $erwf$ para generar los orbitales iniciales , hay varias formas para resolver esta dificultad (Grant, 2007), una es variando los parámetros del grid radial, otra es realizando el cambio del número atómico del átomo de forma, es decir bajando lentamente de 81 a 79 para átomo de oro hasta lograr la convergencia, por último, se puede solucionar incorporando el programa HF de Froese Fischer que genera los orbitales iniciales relativistas desde orbitales no relativistas. Aquí se toma en cuenta la variación de los parámetros de la rejilla radial RNT y H:

```
Estimating Relativistic Wave Functions:  Output file = rwfn.inp

 Default settings ?

n

 Generate debug printout?

n

 File  erwf.sum  will be created as the ERWF SUMmary File;
```

```
 enter another file name if this is not acceptable; null otherwise:


 Loading CSL file ... Header only

 There are/is          22  relativistic subshells;

 Change the default speed of light or radial grid parameters?

y

 The physical speed of light in atomic units is   137.03599907399999      ;

 revise this value?

n

 The default radial grid parameters for this case are:

  RNT =    1.9999999999999999E-006 ;

  H =    5.0000000000000003E-002 ;

  HP =    0.0000000000000000      ;

  N =         590 ;

 revise these values?

y

 Enter RNT:

8.0E-8

 Enter H:

8.0E-2

 Enter HP:

0.0

 Enter N:

590

 The following subshell radial wavefunctions remain to be estimated:
```

```
1s 2s 2p- 2p 3s 3p- 3p 3d- 3d 4s 4p- 4p 4d- 4d 5s 5p- 5p 4f- 4f 5d- 5d 6s

Read subshell radial wavefunctions. Choose one below

   1 -- GRASP92 File

   2 -- Thomas-Fermi

   3 -- Screened Hydrogenic

2

Enter the list of relativistic subshells:

*

All required subshell radial wavefunctions  have been estimated:

Shell     e          p0        gamma       P(2)       Q(2)      MTP  SRC


 1s   0.2966D+04  0.3323D+04  0.1000D+01  0.2214D-04 -0.4933D-09  190  T-F

 2s   0.5285D+03  0.1289D+04  0.1000D+01  0.8590D-05 -0.1919D-09  201  T-F

 2p-  0.5085D+03  0.1002D+03  0.1000D+01  0.5384D-10  0.2316D-05  201  T-F

 2p   0.4408D+03  0.1743D+05  0.2000D+01  0.7739D-12 -0.1729D-16  202  T-F

 3s   0.1280D+03  0.6178D+03  0.1000D+01  0.4116D-05 -0.9200D-10  210  T-F

 3p-  0.1187D+03  0.5085D+02  0.1000D+01  0.2735D-10  0.1175D-05  210  T-F

 3p   0.1037D+03  0.9105D+04  0.2000D+01  0.4042D-12 -0.9035D-17  211  T-F

 3d-  0.8785D+02  0.1168D+03  0.2000D+01  0.8369D-18  0.3597D-13  211  T-F

 3d   0.8460D+02  0.3561D+05  0.3000D+01  0.1053D-19 -0.2355D-24  211  T-F

 4s   0.3080D+02  0.3156D+03  0.1000D+01  0.2103D-05 -0.4700D-10  218  T-F

 4p-  0.2674D+02  0.2582D+02  0.1000D+01  0.1389D-10  0.5969D-06  219  T-F

 4p   0.2302D+02  0.4636D+04  0.2000D+01  0.2058D-12 -0.4601D-17  220  T-F

 4d-  0.1626D+02  0.6216D+02  0.2000D+01  0.4455D-18  0.1915D-13  222  T-F

 4d   0.1554D+02  0.1898D+05  0.3000D+01  0.5614D-20 -0.1255D-24  222  T-F
```

```
5s  0.6075D+01  0.1530D+03  0.1000D+01  0.1019D-05 -0.2278D-10  228  T-F

5p-  0.4620D+01  0.1200D+02  0.1000D+01  0.6456D-11  0.2775D-06  230  T-F

5p  0.3835D+01  0.2125D+04  0.2000D+01  0.9436D-13 -0.2109D-17  231  T-F

4f-  0.6750D+01  0.5438D+02  0.3000D+01  0.3895D-26  0.1674D-21  226  T-F

4f  0.6587D+01  0.1961D+05  0.4000D+01  0.3866D-28 -0.8640D-33  226  T-F

5d-  0.1702D+01  0.2490D+02  0.2000D+01  0.1784D-18  0.7669D-14  235  T-F

5d  0.1593D+01  0.7539D+04  0.3000D+01  0.2230D-20 -0.4985D-25  236  T-F

6s  0.8835D+00  0.6193D+02  0.1000D+01  0.4126D-06 -0.9224D-11  240  T-F

Revise any of these estimates?

n

ERWF: Execution complete.
```

Las opciones por defecto no han sido tomadas en cuenta por que no converge al ejecutar el programa, por ello se ha cambiado estos parámetros tomando los siguientes valores:

$$RNT = 8.0E^{-8}$$

$$H = 8.0E^{-2}$$

De esta manera, se salva la convergencia del programa $erwf$. Así se estiman las funciones de onda radiales iniciales de la configuración electrónica del estado fundamental del átomo de oro. Las etiquetas en la última parte del programa $erwf$ corresponden a una expansión alrededor del punto cero de los orbitales

$$P_{nlj}(r \to 0) \to r^{\gamma}(p_0 + p_1 r + p_2 r^2 + \cdots),$$

$$Q_{nlj}(r \to 0) \to r^{\gamma}(q_0 + q_1 r + q_2 r^2 + \cdots)$$

En la primera columna de la última parte de la compilación de $erwf$, la etiqueta “e” representa a los multiplicadores de Langrange (1.72), en la segunda columna la etiqueta "$p0$" está relacionado a los coeficientes  relacionados a "$p_0$" y los valores del parámetro "$gamma$" se muestran en la tercera columna etiquetada como "$\gamma$". Las columnas cuarta y quinta muestran los valores de las funciones de onda $P_{nlj}$ y $Q_{nlj}$ diferentes de cero.

Para el procedimiento de campo auto-consistente se ejecuta el programa $rscf2$, en este caso el ciclo iterativo requiere una evaluación de la amtriz Hamiltoniana de Dirac-Coulomb

en base a la configuración de estado de referencia. El cual converge con $10$ iteraciones y previamente cambiando los parámetros idénticos al programa $erwf$, con este procedimiento se optimiza las funciones radiales y los coeficientes obtenidos por $erwf$, esto es:

```
=====================================================

      RSCF2: Execution Begins ...

 =====================================================


Default settings?  (y/n) n

Generate debug output?  (y/n) n

 Loading CSL file ... Header only

 There are/is          22  relativistic subshells;

 Loading CSL File for ALL blocks

 There are           1  relativistic CSFs... load complete;

Change the default speed of

 light or radial grid parameters?  (y/n) y

 Speed of light =    137.03599907399999      ; revise ?

n

 The default radial grid parameters for this case are:

  RNT =    1.9999999999999999E-006 ;

  H =    5.0000000000000003E-002 ;

  HP =    0.0000000000000000      ;

  N =         590 ;

  revise these values?

y

 Enter RNT:
```

```
8.0E-8
 Enter H:
8.0E-2
 Enter HP:
0.0
 Enter N:
590
 Revised RNT =    8.0000000000000002E-008
 Revised H =    8.0000000000000002E-002
 Revised HP =    0.0000000000000000
 Revised N =         590
 Revise the default ACCY =    1.5625000000000006E-008
n
 Loading Radial WaveFunction File ...
(E)OL type calculation?  (y/n) y
 There are           1  blocks  (block   J/Parity   NCF):
  1  1/2+    1

 Enter ASF serial numbers for each block
 Block           1    ncf =           1  id =  1/2+
1
  Radial functions
 1s 2s 2p- 2p 3s 3p- 3p 3d- 3d 4s 4p- 4p 4d- 4d 5s 5p- 5p 4f- 4f 5d- 5d 6s
 Enter orbitals to be varied (Updating order)
*
```

Which of these are spectroscopic orbitals?

*

Enter the maximum number of SCF cycles:

100

Modify other defaults? (y/n) n

Orthonomalization order?

1 -- Update order

2 -- Self consistency connected

2

Average energy = -1.9025255602D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.9025255601 67D+04 Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity CSF contributions

1 1 1/2 + 1.0000

1

Generalised occupation numbers:

2.00000D+00 2.00000D+00 2.00000D+00 4.00000D+00 2.00000D+00 2.00000D+00

4.00000D+00 4.00000D+00 6.00000D+00 2.00000D+00 2.00000D+00 4.00000D+00

4.00000D+00 6.00000D+00 2.00000D+00 2.00000D+00 4.00000D+00 6.00000D+00

8.00000D+00 4.00000D+00 6.00000D+00 1.00000D+00

Iteration number 1

---

Include Lagrange multipliers between:

1s 6s

2s 6s

3s 6s

4s 6s

5s 6s

Lagrange multipliers:

1s 6s 8.171618462D-05

2s 6s 2.217246943D-04

3s 6s 6.446117842D-04

4s 6s 2.309273023D-03

5s 6s 1.352598172D-02

Self- Damping

Subshell Energy Method PO consistency Norm-1 factor JP MTP INV NNP

1s 2.9776511D+03 1 3.332D+03 4.15D-02 1.80D-03 0.000 159 228 0 0

2s 5.2436277D+02 1 1.289D+03 6.52D-03 -2.18D-05 0.000 176 232 0 1

2p- 5.0131828D+02 1 9.949D+01 1.87D-02 1.38D-03 0.000 177 225 0 0

2p 4.3386152D+02 1 1.735D+04 2.49D-02 1.11D-03 0.000 178 225 0 0

3s 1.2149639D+02 1 6.150D+02 1.64D-02 2.17D-03 0.000 188 234 0 2

3p- 1.1116595D+02 1 5.027D+01 3.55D-02 5.53D-03 0.000 188 231 0 1

3p 9.6217436D+01 1 9.030D+03 4.74D-02 5.21D-03 0.000 189 231 0 1

3d- 7.9247422D+01 1 1.140D+02 6.48D-02 6.63D-03 0.000 191 227 0 0

3d 7.6117810D+01 1 3.499D+04 7.65D-02 6.11D-03 0.000 191 226 0 0

4s 2.4542982D+01 1 3.031D+02 1.33D-01 3.09D-02 0.000 197 237 0 3

4p- 2.0153478D+01 1 2.452D+01 1.68D-01 4.36D-02 0.000 198 234 0 2

4p 1.6722455D+01 1 4.408D+03 2.65D-01 5.20D-02 0.000 199 234 0 2

4d- 9.5924759D+00 1 5.698D+01 3.82D-01 8.79D-02 0.000 202 232 0 1

4d 9.0935543D+00 1 1.755D+04 4.69D-01 8.92D-02 0.000 202 232 0 1

5s 2.4048392D+00 1 1.186D+02 9.05D-01 4.97D-01 0.000 208 239 0 4

5p- 1.1190082D+00 1 8.209D+00 1.45D+00 9.43D-01 0.000 211 239 0 3

5p 9.2733655D-01 1 1.424D+03 2.18D+00 1.06D+00 0.000 212 240 0 3

4f- 1.8445106D+00 1 4.642D+01 6.53D-01 1.56D-01 0.000 210 235 0 0

4f 2.4542894D+00 1 1.791D+04 4.72D-01 8.46D-02 0.000 208 235 0 0

E( 5d-) = -2.2224D-01; adjusted to EPSMIN

5d- 8.2945561D-02 1 1.227D+01 1.56D+00 1.27D+00 0.000 237 257 0 2

5d 1.1363013D+00 1 7.799D+03 5.99D-01 2.23D-01 0.000 216 249 0 2

6s 9.4093447D-01 1 9.938D+01 4.21D-01 -1.31D-01 0.000 217 252 0 5

5p 3.2888290D+00 1 1.866D+03 1.06D+00 2.77D-01 0.100 210 251 0 3

5d- 5.2042234D-01 1 1.610D+01 2.27D+00 9.91D-01 0.100 220 257 0 2

5d- 3.8634573D-01 1 1.932D+01 1.90D-01 -4.59D-02 0.190 219 256 0 2

5p- 2.7464162D+00 1 1.020D+01 3.73D-01 7.82D-02 0.100 208 250 0 3

5p 2.3342283D+00 1 1.964D+03 1.67D-01 8.22D-03 0.190 209 250 0 3

Average energy = -1.9034013684D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.90340136841 5D+04 Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity CSF contributions

1 1 1/2 + 1.0000

1

Generalised occupation numbers:

2.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00

4.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00

4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00

8.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00 1.0000D+00

Iteration number 2

---

.

.

.

Iteration number 10

---

Lagrange multipliers:

1s 6s 1.6738376660D-05

2s 6s 4.5983552080D-05

3s 6s 1.3854342510D-04

4s 6s 5.6668132890D-04

5s 6s 4.6739735640D-03

| Subshell | Energy | Method | PO | Self-consistency | Norm-1 | Damping factor | JP | MTP | INV | NNP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1s | 2.9861264D+03 | 1 | 3.332D+03 | 2.35D-05 | -1.94D-06 | 0.000 | 159 | 231 | 0 | 0 |
| 2s | 5.3218835D+02 | 1 | 1.290D+03 | 2.93D-06 | -5.04D-07 | 0.000 | 176 | 236 | 0 | 1 |
| 2p- | 5.0927976D+02 | 1 | 9.955D+01 | 5.25D-06 | -8.70D-07 | 0.000 | 177 | 231 | 0 | 0 |
| 2p | 4.4170494D+02 | 1 | 1.736D+04 | 7.43D-07 | 8.76D-08 | 0.000 | 178 | 232 | 0 | 0 |
| 3s | 1.2808914D+02 | 1 | 6.173D+02 | 9.40D-06 | -2.46D-06 | 0.001 | 188 | 239 | 0 | 2 |
| 3p- | 1.1784832D+02 | 1 | 5.047D+01 | 1.11D-05 | -2.92D-06 | 0.001 | 188 | 235 | 0 | 1 |
| 3p | 1.0273229D+02 | 1 | 9.071D+03 | 3.07D-06 | -5.77D-07 | 0.001 | 189 | 235 | 0 | 1 |
| 3d- | 8.5957276D+01 | 1 | 1.148D+02 | 6.13D-06 | -1.14D-06 | 0.001 | 190 | 228 | 0 | 0 |

3d 8.2738611D+01 1 3.509D+04 1.20D-06 1.89D-07 0.001 191 229 0 0

4s 2.9139800D+01 1 3.084D+02 1.23D-05 -4.63D-06 0.001 197 242 0 3

4p- 2.4738714D+01 1 2.504D+01 1.37D-05 -5.27D-06 0.001 198 239 0 2

4p 2.1068200D+01 1 4.513D+03 5.07D-06 -1.40D-06 0.001 199 240 0 2

4d- 1.3866581D+01 1 5.928D+01 8.14D-06 -2.39D-06 0.000 201 236 0 1

4d 1.3172497D+01 1 1.811D+04 1.17D-06 2.91D-07 0.000 202 236 0 1

5s 4.6844911D+00 1 1.331D+02 9.60D-06 -5.60D-06 0.001 207 245 0 4

5p- 3.1893912D+00 1 1.014D+01 9.96D-06 -6.14D-06 0.000 208 243 0 3

5p 2.5590063D+00 1 1.782D+03 3.64D-06 -1.78D-06 0.000 209 244 0 3

4f- 3.8680402D+00 1 4.901D+01 1.19D-06 -3.42D-07 0.000 208 240 0 0

4f 3.7207384D+00 1 1.767D+04 8.24D-07 1.32D-07 0.000 208 240 0 0

5d- 4.9353386D-01 1 1.778D+01 3.91D-06 -2.62D-06 0.001 218 245 0 2

5d 4.2874282D-01 1 5.248D+03 1.71D-06 8.31D-07 0.001 219 246 0 2

6s 2.9167368D-01 1 3.651D+01 3.27D-06 -5.27D-06 0.000 221 249 0 5

1s 2.9861264D+03 1 3.332D+03 2.35D-05 -1.94D-06 0.000 159 231 0 0

1s 2.9861264D+03 1 3.332D+03 2.35D-05 -1.94D-06 0.000 159 231 0 0

1s 2.9861264D+03 1 3.332D+03 2.35D-05 -1.94D-06 0.000 159 231 0 0

1s 2.9861264D+03 1 3.332D+03 2.35D-05 -1.94D-06 0.000 159 231 0 0

1s 2.9861264D+03 1 3.332D+03 2.35D-05 -1.94D-06 0.000 159 231 0 0

Average energy = -1.9035561617D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.903556161722D+04 Weight = 1.00000D+00

```
Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity     CSF contributions

 1   1  1/2 +      1.0000

Generalised occupation numbers:

  2.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00  4.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00

  4.0000D+00  4.0000D+00  6.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00  4.0000D+00

  4.0000D+00  6.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00  4.0000D+00  6.0000D+00

  8.0000D+00  4.0000D+00  6.0000D+00  1.0000D+00

 ====================================================

     RSCF2: Execution Finished ...

 ====================================================
```

De esta forma se obtienen los vectores propios de la configuración de estado atómico y las energías de nivel atómico. Los multiplicadores de Lagrange entran en acción para los orbitales s. Para cada iteración del programa hay una energía promedio y desde la iteración inicial ha ido aumentado ligeramente. El resumen del procedimiento de optimización se puede ver en el archivo generado con nombre $rscf.sum$, generado en la carpeta bin de GRASP2K.

De esta forma, se generan los orbitales iniciales o espectroscópicos que garantiza el procedimiento de campo auto-consistente. Estos orbitales crean la configuración de estado de referencia y todos los orbitales que se aumentan de manera sistemática son considerados orbitales de correlación (Sturesson, Jönsson, & Froese Fischer, 2007).

Finalmente, se ha desarrollado las primeras pautas para ejecutar el procedimiento de correlación electrónica mediante el enfoque del conjunto activo, es decir, que teniendo las funciones espectroscópicas que son las funciones de configuración referencia, se puede añadir capas virtuales de manera sistemática tomando simples, dobles, triples,.. etc, excitaciones mediante correlación valencia-valencia, core- valencia, core-core o una mezcla de correlación. Por lo tanto, solo se optimiza la nueva capa cada vez que es añadido. La correlación contribuirá aumentando la energía total del átomo, en este caso del átomo de oro en estado fundamental. Los orbitales virtuales que se han considerado son $5f$, $5f6p$, $5f6pd$, de estos orbitales considerados, la segunda opción resulta ser el mejor. Por lo tanto, se realiza el mismo procedimiento anterior figura A.1, ejecutando los siguientes programas. Primero se ejecuta $jjgen$ agregando los orbitales virtuales

Version 2

```
    *  : new list

    e  : expand existing list

    q  : quit

 Default, reverse, symmetry or user specified ordering? (*/r/s/u)

 Highest principal quantum number, n? (1..15)
6

 Highest orbital angular momentum, l? (s..h)
f

 Are all these nl-subshells active? (n/*)
n

 Limitations on population of n-subshells? (y/*)


 Highest n-number in reference configuration? (1..6)
6

 Predefine open, closed or no core? (o/c/*)
c

 Select core,

     1: He (      1s(2)                =  2 electrons)

     2: Ne ([He] + 2s(2)2p(6)            = 10 electrons)

     3: Ar ([Ne] + 3s(2)3p(6)            = 18 electrons)

     4: Kr ([Ar] + 3d(10)4s(2)4p(6)      = 36 electrons)

     5: Xe ([Kr] + 4d(10)5s(2)5p(6)      = 54 electrons)

     6: Rn ([Xe] + 4f(16)5d(10)6s(2)6p(6) = 86 electrons)
5
```

1s is part of the predefined core.

2s is part of the predefined core.

2p is part of the predefined core.

3s is part of the predefined core.

3p is part of the predefined core.

3d is part of the predefined core.

4s is part of the predefined core.

4p is part of the predefined core.

4d is part of the predefined core.

Number of electrons in 4f? (0..14)

14

Closed, inactive, active or minimum? (c/i/*/0..13)

5s is part of the predefined core.

5p is part of the predefined core.

Number of electrons in 5d? (0..10)

10

Closed, inactive, active or minimum? (c/i/*/0..9)

Number of electrons in 5f? (0..14)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

Number of electrons in 6s? (0..2)

1

Inactive or active? (i/*)

Number of electrons in 6p? (0..6)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

Number of electrons in 6d? (0..10)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

Number of electrons in 6f? (0..14)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

Resulting 2*J-number? lower, higher (J=1 -> 2*J=2 etc.)

1,1

Number of excitations = ? (0..25)

2

434 configuration states have been generated.

434 configuration states in the final list.

You have the possibility to generate another list

This list must have the same 2*J values as

previous lists of the same parity

Generate another list? (y/*)

The merged file is called clist.out.

Se puede observar que el número configuraciones de estado generados ha incrementado en 434 considerando una correlación del tipo valencia-valencia con una simple y doble excitación de las capas activas $4f(14)5d(10)$ y $6s(1)$.

Ejecutando el programa $mcp3$ se obtiene:

```
=====================================================

      MCP3: Execution Begins ...

=====================================================

Default settings?  (y/n) y

 Block          1 ,  ncf =         434

 Loading CSL file ... Header only

 There are/is          26  relativistic subshells;

 Block          1 ,  ncf =         434

 Loading CSL File for block          1

 There are         434  relativistic CSFs... load complete;

 Row        100 ; nnonz =        2740 ;  block =          1

 Row        200 ; nnonz =        9465 ;  block =          1

 Row        300 ; nnonz =       13857 ;  block =          1

 Row        400 ; nnonz =       21732 ;  block =          1

 Analysing sparse matrix array definition file ...         30

  ... complete; density of non-zero elements of H(DC):       24668 /       94395

 Sorting 85 T coefficients ...         31

 Sorting 2640 V(k=0) coefficients ...         32

 Sorting 8028 V(k=1) coefficients ...         33

 Sorting 38624 V(k=2) coefficients ...         34
```

```
Sorting 15751 V(k=3) coefficients ...        35

Sorting 28471 V(k=4) coefficients ...        36

Sorting 1800 V(k=5) coefficients ...        37

Sorting 4023 V(k=6) coefficients ...        38

Sorting 0 V(k=7) coefficients ...        39

==================================================

    MCP3: Execution Finished ...

==================================================
```

El programa $erwf$ se utilizará para calcular los orbitales $P_{nlj}$ y $Q_{nlj}$, con los cambios en los parámetros de la rejilla igual que en el cálculo de las funciones radiales espectroscópicas. Ahora aparecen las subcapas virtuales $5f6p$ estimadas, es aquí en donde se realiza la combinación de las funciones de onda radial de las subcapas iniciales considerando el potencial de Thomas-Fermi con un conjunto de funciones hidrogenadas filtradas, este procedimiento se observa en:

```
ERWF: Execution begins ...

Estimating Relativistic Wave Functions:  Output file = rwfn.inp

Default settings ?

n

Generate debug printout?

n

File  erwf.sum  will be created as the ERWF SUMmary File;

enter another file name if this is not acceptable; null otherwise:



Loading CSL file ... Header only

There are/is        26  relativistic subshells;

Change the default speed of light or radial grid parameters?

y
```

```
 The physical speed of light in atomic units is   137.03599907399999      ;

 revise this value?

n

 The default radial grid parameters for this case are:

  RNT =    1.9999999999999999E-006 ;

  H =    5.0000000000000003E-002 ;

  HP =    0.0000000000000000      ;

  N =          590 ;

 revise these values?

y

 Enter RNT:

8.0E-8

 Enter H:

8.0E-2

 Enter HP:

0.0

 Enter N:

590

 The following subshell radial wavefunctions remain to be estimated:

 1s 2s 2p- 2p 3s 3p- 3p 3d- 3d 4s 4p- 4p 4d- 4d 5s 5p- 5p 4f- 4f 5d- 5d 5f- 5f

 6s 6p- 6p

 Read subshell radial wavefunctions. Choose one below

    1 -- GRASP92 File

    2 -- Thomas-Fermi

    3 -- Screened Hydrogenic
```

```
1

 Enter the file name (Null then "rwfn.out")

2s_2p_DF.w

 Enter the list of relativistic subshells:

*

 The following subshell radial wavefunctions remain to be estimated:

 5f- 5f 6p- 6p


 Read subshell radial wavefunctions. Choose one below

    1 -- GRASP92 File

    2 -- Thomas-Fermi

    3 -- Screened Hydrogenic

3

 Enter the list of relativistic subshells:

*


 ***** Screening parameters ******

 5f-     54.00

 5f      54.00

 6p-     54.00

 6p      54.00

 All required subshell radial wavefunctions  have been estimated:

Shell     e          p0        gamma       P(2)       Q(2)      MTP  SRC


  1s   0.2986D+04  0.3332D+04  0.1000D+01  0.2220D-04 -0.2472D-09  231  2s_
```

2s 0.5322D+03 0.1290D+04 0.1000D+01 0.8593D-05 -0.1918D-09 236 2s_

2p- 0.5093D+03 0.9955D+02 0.1000D+01 0.5348D-10 0.2301D-05 231 2s_

2p 0.4417D+03 0.1736D+05 0.2000D+01 0.7706D-12 -0.1721D-16 232 2s_

3s 0.1281D+03 0.6173D+03 0.1000D+01 0.4113D-05 -0.9187D-10 239 2s_

3p- 0.1178D+03 0.5047D+02 0.1000D+01 0.2712D-10 0.1167D-05 235 2s_

3p 0.1027D+03 0.9071D+04 0.2000D+01 0.4027D-12 -0.8996D-17 235 2s_

3d- 0.8596D+02 0.1148D+03 0.2000D+01 0.8218D-18 0.3535D-13 228 2s_

3d 0.8274D+02 0.3509D+05 0.3000D+01 0.1038D-19 -0.2319D-24 229 2s_

4s 0.2914D+02 0.3084D+03 0.1000D+01 0.2055D-05 -0.4590D-10 242 2s_

4p- 0.2474D+02 0.2504D+02 0.1000D+01 0.1346D-10 0.5787D-06 239 2s_

4p 0.2107D+02 0.4513D+04 0.2000D+01 0.2004D-12 -0.4476D-17 240 2s_

4d- 0.1387D+02 0.5928D+02 0.2000D+01 0.4246D-18 0.1826D-13 236 2s_

4d 0.1317D+02 0.1811D+05 0.3000D+01 0.5356D-20 -0.1196D-24 236 2s_

5s 0.4684D+01 0.1331D+03 0.1000D+01 0.8870D-06 -0.1981D-10 245 2s_

5p- 0.3189D+01 0.1014D+02 0.1000D+01 0.5449D-11 0.2343D-06 243 2s_

5p 0.2559D+01 0.1782D+04 0.2000D+01 0.7912D-13 -0.1767D-17 244 2s_

4f- 0.3868D+01 0.4901D+02 0.3000D+01 0.3508D-26 0.1509D-21 240 2s_

4f 0.3721D+01 0.1767D+05 0.4000D+01 0.3482D-28 -0.7778D-33 240 2s_

5d- 0.4935D+00 0.1778D+02 0.2000D+01 0.1273D-18 0.5476D-14 245 2s_

5d 0.4287D+00 0.5248D+04 0.3000D+01 0.1552D-20 -0.3468D-25 246 2s_

5f- 0.1252D+02 0.3092D+00 0.3000D+01 0.1015D-24 0.3337D-23 228 Hyd

5f 0.1251D+02 0.3982D+03 0.4000D+01 0.8488D-30 -0.1937D-31 228 Hyd

6s 0.2917D+00 0.3651D+02 0.1000D+01 0.2433D-06 -0.5434D-11 249 2s_

6p- 0.8723D+01 0.1364D+00 0.1000D+01 0.1246D-08 0.1355D-07 232 Hyd

6p 0.8699D+01 0.1385D+03 0.2000D+01 0.7196D-14 -0.3289D-15 232 Hyd

```
Revise any of these estimates?

n

ERWF: Execution complete.
```

La optimización de las capas virtuales se realiza a través del programa $rscf2$ el cual converge con 32 iteraciones, los parámetros se han cambiando, como antes se ha mencionado. Los orbitales que se mezclan son las subcapas virtuales con las subcapas espectroscópicas activas. El programa se ejecuta y se tiene:

```
=====================================================

      RSCF2: Execution Begins ...

=====================================================

Default settings?  (y/n) n

Generate debug output?  (y/n) n

Loading CSL file ... Header only

There are/is          26  relativistic subshells;

Loading CSL File for ALL blocks

There are         434  relativistic CSFs... load complete;

Change the default speed of

light or radial grid parameters?  (y/n) y

Speed of light =    137.03599907399999      ; revise ?

n

The default radial grid parameters for this case are:

 RNT =    1.9999999999999999E-006 ;

 H =    5.0000000000000003E-002 ;

 HP =    0.0000000000000000      ;

 N =         590 ;

 revise these values?
```

```
y
 Enter RNT:
8.0E-8
 Enter H:
8.0E-2
 Enter HP:
0.0
 Enter N:
590
 Revised RNT =    8.0000000000000002E-008
 Revised H =    8.0000000000000002E-002
 Revised HP =    0.0000000000000000
 Revised N =         590
 Revise the default ACCY =    1.5625000000000006E-008
n
 Loading Radial WaveFunction File ...
(E)OL type calculation?  (y/n) y
 There are           1  blocks  (block   J/Parity   NCF):
 1  1/2+   434

 Enter ASF serial numbers for each block
 Block          1    ncf =         434  id =  1/2+
1
  Radial functions
 1s 2s 2p- 2p 3s 3p- 3p 3d- 3d 4s 4p- 4p 4d- 4d 5s 5p- 5p 4f- 4f 5d- 5d 5f- 5f
```

6s 6p- 6p

Enter orbitals to be varied (Updating order)

5f- 5f 6p- 6p

Which of these are spectroscopic orbitals?

Enter the maximum number of SCF cycles:

100

Modify other defaults? (y/n) n

Orthonomalization order?

1 -- Update order

2 -- Self consistency connected

2

Average energy = -1.9025045498D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.903565732593D+04 Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

| Block | Level | J | Parity | CSF contributions | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1/2 | + | 0.9946 | -0.0389 | -0.0359 | -0.0328 | -0.0319 |
| | | | | 1 | 143 | 69 | 66 | 145 |

Generalised occupation numbers:

```
 2.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00  4.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00
 4.0000D+00  4.0000D+00  6.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00  4.0000D+00
 4.0000D+00  6.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00  4.0000D+00  5.9997D+00
 7.9995D+00  3.9919D+00  5.9879D+00  8.9069D-03  1.1819D-02  9.9965D-01
 2.1906D-04  4.2572D-04
```

Iteration number  1

---

Include Lagrange multipliers between:

```
2p-   6p-
2p    6p
3p-   6p-
3p    6p
4p-   6p-
4p    6p
5p-   6p-
5p    6p
4f-   5f-
4f    5f
```

Lagrange multipliers:

2p- 6p- 5.160723640D-06

2p 6p 1.274022234D-05

3p- 6p- -6.397125850D-06

3p 6p 1.137290354D-05

4p- 6p- -1.309876739D-04

4p 6p -3.995546182D-04

5p- 6p- 3.903022338D-04

5p 6p -4.205274626D-05

4f- 5f- 8.649447028D-03

4f 5f 1.280819870D-02

| Subshell | Energy | Method | PO | Self-consistency | Norm-1 | Damping factor | JP | MTP | INV | NNP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5f- | 5.0764025D+00 | 3 | 1.201D+01 | 4.60D-02 | 2.53D-01 | 0.000 | 206 | 243 | 0 | 1 |
| 5f | 5.2213620D+00 | 3 | 3.355D+02 | 6.90D-02 | 2.52D-01 | 0.000 | 206 | 244 | 0 | 1 |
| 6p- | 4.4357516D+00 | 3 | 2.413D+00 | 1.74D-02 | 1.03D+00 | 0.000 | 206 | 247 | 0 | 4 |
| 6p | 4.6163860D+00 | 3 | 7.270D+02 | 3.39D-02 | 1.36D+00 | 0.000 | 206 | 247 | 0 | 4 |

Average energy = -1.902882915 2D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.903578405302D+04 Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity CSF contributions

1 1 1/2 + 0.9783 -0.0590 -0.0544 -0.0497 -0.0481

1 143 69 66 145

Generalised occupation numbers:

2.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00

4.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00

4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 5.9979D+00

7.9970D+00 3.9719D+00 5.9563D+00 2.4448D-02 3.2956D-02 9.9116D-01

9.9925D-03 1.8426D-02

Iteration number 2

---

.

.

.

Iteration number 32

---

Lagrange multipliers:

2p- 6p- -1.865908520D-05

2p 6p 3.295968414D-05

3p- 6p- -9.390558186D-04

3p 6p -2.345605941D-03

4p- 6p- 1.317413874D-03

4p 6p 2.405859042D-03

5p- 6p- -1.080829740D-02

5p 6p -2.213419293D-02

4f- 5f- 2.358956337D-01

4f 5f 3.131589945D-01

| Subshell | Energy | Method | PO | Self-consistency | Norm-1 | Damping factor | JP | MTP | INV | NNP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5f- | 1.5542358D+01 | 3 | 7.396D+01 | 4.09D-05 | -1.25D-04 | 0.000 | 201 | 242 | 0 | 1 |
| 5f | 1.5525025D+01 | 3 | 2.702D+04 | 4.32D-05 | -1.13D-04 | 0.000 | 201 | 243 | 0 | 1 |
| 6p- | 1.6136397D+00 | 3 | 5.594D+00 | 2.98D-04 | 6.47D-04 | 0.000 | 211 | 247 | 0 | 4 |
| 6p | 1.5413074D+00 | 3 | 1.113D+03 | 1.00D-04 | -1.15D-04 | 0.000 | 212 | 247 | 0 | 4 |

Average energy = -1.902322396 0D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.903582240219D+04 Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity CSF contributions

1 1 1/2 + 0.9884 0.0459 0.0402 0.0389 0.0373

1 25 307 11 184

Generalised occupation numbers:

2.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00

4.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00

4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 5.9931D+00

7.9908D+00 3.9901D+00 5.9854D+00 8.2133D-03 1.0843D-02 9.9455D-01

1.0085D-02 1.6953D-02

==========

RSCF2: Execution Finished ...

==========

Mediante el programa $rci3$ se puede añadir las correciones Breit y QED a los elementos de matriz Dirac-Coulomb mediante el procedimiento de interacción de configuración, este programa se ejecuta de la siguiente manera:

==========

RCI3: Execution Begins ...

==========

Default settings? n

Name of state: la_1

```
isofile = isodata

name = 1a_1

Calling CHKPLT...

Calling SETDBG...

Calling SETMC...

Calling SETCON...

Calling SETSUM...

Calling setcsl...

Block          1 ,  ncf =         434

Loading CSL file ... Header only

There are/is          26  relativistic subshells;

Calling SETRES...

Restarting RCI92 ?

n

Calling SETISO ...

Revise the physical speed of light (   137.03599907399999       in a.u.) ?

n

Treat contributions of some CSFs as first-order perturbations?

n

Include contribution of H (Transverse)?

y

Modify all transverse photon frequencies?

y

Enter the scale factor:

1.d-6
```

```
 Include H (Vacuum Polarisation)?

y

 Include H (Normal Mass Shift)?

n

 Include H (Specific Mass Shift)?

n

 Estimate self-energy?

y

 Largest n quantum number for including self-energy for orbital

 n should be less or equal 8

6

 Shift diagonal matrix elements?

n

 The default radial grid parameters for this case are:

  RNT =    1.9999999999999999E-006 ;

  H =    5.0000000000000003E-002 ;

  HP =    0.0000000000000000      ;

  N =          590 ;

  revise these values?

y

 Enter RNT:

8.0E-8

 Enter H:

8.0E-2

 Enter HP:
```

```
0.0
 Enter N:
590
 Loading Radial WaveFunction File ...
 Calling SETMIX...
 There are          1  blocks  (block   J/Parity   NCF):
 1  1/2+   434


 Enter ASF serial numbers for each block
 Block          1    ncf =        434  id =  1/2+
1
 Calling STRSUM...
 Calling FACTT...
 Calling GENINTRK...
 Allocating space for       39984  Rk integrals
 Calling MATRIX...
 Loading CSL File for block          1
 There are        434  relativistic CSFs... load complete;
 Entering QED ...
        0  (total        434 ) rows read from .res
 Calling setham ...
 Row          1 :          1  nonzero elements;  block =          1
 Row        100 :         49  nonzero elements;  block =          1
 Row        200 :         38  nonzero elements;  block =          1
 Row        300 :         60  nonzero elements;  block =          1
```

```
Row      400 :      73  nonzero elements;  block =      1

Row      433 :      91  nonzero elements;  block =      1

Row      434 :      33  nonzero elements;  block =      1

Calling maneig...

LAPACK routine DSPEVX selected for eigenvalue problem.

RCI92 MIXing coefficients File generated


Finish time, Statistics

=====================================================

    RCI3: Execution Finished ...

=====================================================
```

Finalmente, para tener el resultado del cálculo de la energía total del átomo de oro en estado fundamental que es producto de los operadores Dirac-Coulomb, la contribución Breit y las correcciones radiativas consideradas de auto-energía, polarización del vacío (1.121), se ejecuta el programa $rlevels$:

```
 You can also use command-line option:

  %grlevels file1 file2 (wild cards allowed)...

 Now, carry on


Type the input file name, one for each line (NULL to terminate)


File name ? 1a_1.cm

File name ?

nblock =      1   ncftot =      434   nw =      26   nelec =      79


Energy levels for ...
```

```
Rydberg constant is   109737.31534

No - Serial number of the state; Pos - Position of the state within the

J/P block; Splitting is the energy difference with the lower neighbor

-----------------------------------------------------------------------

No Pos  J Parity Energy Total    Levels     Splitting

                 (a.u.)     (cm^-1)    (cm^-1)

-----------------------------------------------------------------------

 1 1 1/2 +  -18999.7060546

-----------------------------------------------------------------------
```

El resultado es $-18999.7060546\ cm^{-1}$ este valor se toma en este trabajo para hacer la diferencia con la energía total del ión oro con $Z-1$ electrones y obtener el potencial de ionización.

Ahora se presenta la ejecución de los mismos programas para hallar la energía total del ión oro $(Z-1)$. La descripción es similar que el caso anterior, por lo tanto, solo describimos algunos detalles sobresalientes para el ión:

La entrada de datos para el programa $iso$ es el mismo puesto que se trata de mismo átomo, solamente que en la configuración de estado se quita un electrón ($Z-1$ electrones), formando el ión. Es por esto que $jjgen$ se ejecuta de la siguiente forma:

```
Version 2

    *  : new list

    e  : expand existing list

    q  : quit


 Default, reverse, symmetry or user specified ordering? (*/r/s/u)


 Highest principal quantum number, n? (1..15)

6
```

Highest orbital angular momentum, l? (s..h)

f

Are all these nl-subshells active? (n/*)

n

Limitations on population of n-subshells? (y/*)

Highest n-number in reference configuration? (1..6)

6

Predefine open, closed or no core? (o/c/*)

c

Select core,

1: He ( 1s(2) = 2 electrons)

2: Ne ([He] + 2s(2)2p(6) = 10 electrons)

3: Ar ([Ne] + 3s(2)3p(6) = 18 electrons)

4: Kr ([Ar] + 3d(10)4s(2)4p(6) = 36 electrons)

5: Xe ([Kr] + 4d(10)5s(2)5p(6) = 54 electrons)

6: Rn ([Xe] + 4f(16)5d(10)6s(2)6p(6) = 86 electrons)

5

1s is part of the predefined core.

2s is part of the predefined core.

2p is part of the predefined core.

3s is part of the predefined core.

3p is part of the predefined core.

3d is part of the predefined core.

4s is part of the predefined core.

4p is part of the predefined core.

4d is part of the predefined core.

Number of electrons in 4f? (0..14)

14

Closed, inactive, active or minimum? (c/i/*/0..13)

5s is part of the predefined core.

5p is part of the predefined core.

Number of electrons in 5d? (0..10)

10

Closed, inactive, active or minimum? (c/i/*/0..9)

Number of electrons in 5f? (0..14)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

Number of electrons in 6s? (0..2)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

Number of electrons in 6p? (0..6)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

Number of electrons in 6d? (0..10)

```
0

 Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

 Number of electrons in 6f? (0..14)

0

 Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

 Resulting 2*J-number? lower, higher (J=1 -> 2*J=2 etc.)

0,0

 Number of excitations = ? (0..24)

0

 One configuration state has been generated.

 One configuration state in the final list.


 You have the possibility to generate another list

 This list must have the same 2*J values as

 previous lists of the same parity

 Generate another list? (y/*)
```

De este modo, se genera la configuración de referencia inicial para luego generar una multi configuración mediante la correlación electrónica. Para formar la configuración de estado inicial en forma de bloques seleccionados mediante su paridad y momento angular acoplado se utiliza el programa $jsplit$ de la siguiente forma:

```
        1  blocks were found

 nb  J/P   ncf

        1   0+          1
```

Seguidamente ejecutamos el programa $mcp3$:

```
=====================================================

      MCP3: Execution Begins ...

=====================================================


Default settings?  (y/n) y

 Block          1 ,  ncf =          1

 Loading CSL file ... Header only

 There are/is          21  relativistic subshells;


 Block          1 ,  ncf =          1

 Loading CSL File for block          1

 There are          1  relativistic CSFs... load complete;

 Analysing sparse matrix array definition file ...         30

  ... complete; density of non-zero elements of H(DC):          1 /          1

 Sorting 0 T coefficients ...         31

 Sorting 0 V(k=0) coefficients ...         32

 Sorting 0 V(k=1) coefficients ...         33

 Sorting 0 V(k=2) coefficients ...         34

 Sorting 0 V(k=3) coefficients ...         35

 Sorting 0 V(k=4) coefficients ...         36

 Sorting 0 V(k=5) coefficients ...         37

 Sorting 0 V(k=6) coefficients ...         38

 Sorting 0 V(k=7) coefficients ...         39

=====================================================

      MCP3: Execution Finished ...
```

==========

Y de manera similar $erwf$, tomando el potencial Thomas-Fermi para generar los orbitales espectroscópicos iniciales convergentes:

```
ERWF: Execution begins ...

 Estimating Relativistic Wave Functions:  Output file = rwfn.inp

 Default settings ?

y

 Loading CSL file ... Header only

 There are/is          21  relativistic subshells;

 The following subshell radial wavefunctions remain to be estimated:

 1s 2s 2p- 2p 3s 3p- 3p 3d- 3d 4s 4p- 4p 4d- 4d 5s 5p- 5p 4f- 4f 5d- 5d


 Read subshell radial wavefunctions. Choose one below

    1 -- GRASP92 File

    2 -- Thomas-Fermi

    3 -- Screened Hydrogenic

2

 Enter the list of relativistic subshells:

*

 All required subshell radial wavefunctions  have been estimated:

Shell     e          p0       gamma       P(2)      Q(2)     MTP  SRC


  1s   0.2974D+04  0.3324D+04  0.1000D+01  0.3408D-03 -0.7806D-07  241  T-F

  2s   0.5340D+03  0.1291D+04  0.1000D+01  0.1324D-03 -0.3022D-07  259  T-F

  2p-  0.5144D+03  0.1004D+03  0.1000D+01  0.8387D-08  0.3571D-04  259  T-F
```

```
2p   0.4464D+03  0.1747D+05  0.2000D+01  0.1837D-09 -0.6318D-13  260  T-F
3s   0.1317D+03  0.6207D+03  0.1000D+01  0.6365D-04 -0.1471D-07  273  T-F
3p-  0.1225D+03  0.5116D+02  0.1000D+01  0.4480D-08  0.1820D-04  273  T-F
3p   0.1074D+03  0.9168D+04  0.2000D+01  0.9640D-10 -0.3316D-13  275  T-F
3d-  0.9171D+02  0.1182D+03  0.2000D+01  0.3088D-14  0.8626D-11  275  T-F
3d   0.8839D+02  0.3607D+05  0.3000D+01  0.3889D-16 -0.1338D-19  276  T-F
4s   0.3307D+02  0.3197D+03  0.1000D+01  0.3278D-04 -0.7400D-08  286  T-F
4p-  0.2903D+02  0.2624D+02  0.1000D+01  0.2089D-08  0.9335D-05  288  T-F
4p   0.2519D+02  0.4720D+04  0.2000D+01  0.4963D-10 -0.1707D-13  289  T-F
4d-  0.1843D+02  0.6402D+02  0.2000D+01  0.1672D-14  0.4671D-11  291  T-F
4d   0.1768D+02  0.1956D+05  0.3000D+01  0.2109D-16 -0.7256D-20  292  T-F
5s   0.7345D+01  0.1588D+03  0.1000D+01  0.1628D-04 -0.3851D-08  301  T-F
5p-  0.5843D+01  0.1259D+02  0.1000D+01  0.1203D-08  0.4478D-05  303  T-F
5p   0.4976D+01  0.2242D+04  0.2000D+01  0.2358D-10 -0.8110D-14  305  T-F
4f-  0.8846D+01  0.5837D+02  0.3000D+01  0.2345D-21  0.6550D-18  297  T-F
4f   0.8665D+01  0.2107D+05  0.4000D+01  0.2330D-23 -0.8014D-27  298  T-F
5d-  0.2708D+01  0.2751D+02  0.2000D+01  0.7186D-15  0.2007D-11  310  T-F
5d   0.2577D+01  0.8364D+04  0.3000D+01  0.9018D-17 -0.3102D-20  311  T-F
ERWF: Execution complete.
```

Los orbitales espectroscópicos se han generado, ahora se tienen que optimizar mediante el procedimiento de campo auto-consistente:

```
=====================================================
    RSCF2: Execution Begins ...
=====================================================
```

```
Default settings?  (y/n) y

 Loading CSL file ... Header only

 There are/is          21  relativistic subshells;

 Loading CSL File for ALL blocks

 There are           1  relativistic CSFs... load complete;

 Loading Radial WaveFunction File ...

(E)OL type calculation?  (y/n) y

 There are           1  blocks  (block   J/Parity   NCF):

  1   0+    1


 Enter ASF serial numbers for each block

 Block           1    ncf =           1  id =    0+

1

  Radial functions

 1s 2s 2p- 2p 3s 3p- 3p 3d- 3d 4s 4p- 4p 4d- 4d 5s 5p- 5p 4f- 4f 5d- 5d

 Enter orbitals to be varied (Updating order)

*

 Which of these are spectroscopic orbitals?

*

 Enter the maximum number of SCF cycles:

100


 Average energy =  -1.90143986730+04 Hartrees


Optimise on the following level(s):
```

Level 1  Energy = -1.9014398672690D+04  Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity  CSF contributions

1  1  0 +  1.0000

1

Generalised occupation numbers:

2.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00

4.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00

4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00

8.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00

Iteration number 1

---

Lagrange multipliers are not required

| Subshell | Energy | Method | PO | Self-consistency | Norm-1 | Damping factor | JP | MTP | INV | NNP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1s | 2.9737118D+03 | 1 | 3.332D+03 | 3.53D-02 | 1.44D-03 | 0.000 | 189 | 286 | 0 | 0 |

2s 5.2090496D+02 1 1.288D+03 1.39D-02 6.80D-04 0.000 217 292 0 1

2p- 4.9776429D+02 1 9.944D+01 3.12D-02 2.61D-03 0.000 217 296 0 0

2p 4.3038976D+02 1 1.733D+04 4.43D-02 2.52D-03 0.000 219 296 0 0

3s 1.1890144D+02 1 6.135D+02 5.28D-02 7.85D-03 0.000 235 297 0 2

3p- 1.0850667D+02 1 5.011D+01 8.01D-02 1.35D-02 0.000 236 299 0 1

3p 9.3676128D+01 1 8.995D+03 1.19D-01 1.48D-02 0.000 238 300 0 1

3d- 7.6581506D+01 1 1.133D+02 1.44D-01 1.81D-02 0.000 240 295 0 0

3d 7.3520571D+01 1 3.477D+04 1.75D-01 1.78D-02 0.000 240 295 0 0

4s 2.3143733D+01 1 2.994D+02 2.67D-01 7.43D-02 0.000 250 301 0 3

4p- 1.8751868D+01 1 2.415D+01 3.35D-01 1.02D-01 0.000 252 302 0 2

4p 1.5449152D+01 1 4.323D+03 5.44D-01 1.27D-01 0.000 254 303 0 2

4d- 8.3296282D+00 1 5.506D+01 8.16D-01 2.22D-01 0.000 259 302 0 1

4d 7.9342284D+00 1 1.687D+04 9.97D-01 2.24D-01 0.000 259 302 0 1

5s 2.0090526D+00 1 1.022D+02 2.77D+00 1.76D+00 0.000 269 315 0 4

5p- 9.0070137D-01 1 5.831D+00 1.33D+01 1.06D+01 0.000 280 323 0 3

5p 1.0217832D+00 1 1.167D+03 1.06D+01 5.79D+00 0.000 279 322 0 3

4f- 2.1268761D+00 1 4.425D+01 1.29D+00 3.54D-01 0.000 271 313 0 0

4f 3.1793353D+00 1 1.789D+04 7.97D-01 1.63D-01 0.000 268 311 0 0

5d- 3.7949962D-01 1 1.380D+01 6.24D+00 4.56D+00 0.000 297 332 0 2

5d 1.4983990D+00 1 9.232D+03 6.20D-01 1.90D-01 0.000 278 322 0 2

5p- 5.5794182D+00 1 1.187D+01 7.83D-01 -5.76D-01 0.100 266 327 0 3

5p 3.0071039D+00 1 1.884D+03 3.17D+00 1.13D+00 0.100 271 324 0 3

5d- 8.3235162D-01 1 2.063D+01 6.96D-01 8.68D-02 0.100 284 331 0 2

5p 2.8606949D+00 1 2.076D+03 2.72D-01 -2.22D-02 0.190 269 322 0 3

5s 4.4346439D+00 1 1.367D+02 6.80D-01 2.12D-01 0.100 266 320 0 4

Average energy = -1.9032646097D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.903264609652D+04 Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity CSF contributions

1 1 0 + 1.0000

1

Generalised occupation numbers:

2.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00

4.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00

4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00

8.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00

.

.

.

Iteration number 6

---

| Subshell | Energy | Method | PO | Self-consistency | Norm-1 | Damping factor | JP | MTP | INV | NNP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1s | 2.9864356D+03 | 1 | 3.332D+03 | 7.86D-07 | -1.74D-08 | 0.000 | 189 | 290 | 0 | 0 |
| 2s | 5.3249474D+02 | 1 | 1.290D+03 | 3.90D-06 | 1.62D-07 | 0.006 | 217 | 298 | 0 | 1 |
| 2p- | 5.0958688D+02 | 1 | 9.955D+01 | 4.21D-06 | 2.58D-08 | 0.006 | 217 | 304 | 0 | 0 |
| 2p | 4.4201202D+02 | 1 | 1.736D+04 | 4.47D-06 | 3.98D-08 | 0.024 | 219 | 305 | 0 | 0 |
| 3s | 1.2839571D+02 | 1 | 6.173D+02 | 6.25D-06 | 4.99D-07 | 0.024 | 235 | 305 | 0 | 2 |
| 3p- | 1.1815553D+02 | 1 | 5.047D+01 | 7.64D-06 | 5.21D-07 | 0.024 | 236 | 308 | 0 | 1 |
| 3p | 1.0303964D+02 | 1 | 9.071D+03 | 8.85D-06 | 5.70D-07 | 0.024 | 238 | 310 | 0 | 1 |
| 3d- | 8.6264677D+01 | 1 | 1.148D+02 | 1.55D-06 | -6.45D-09 | 0.024 | 239 | 302 | 0 | 0 |
| 3d | 8.3046161D+01 | 1 | 3.509D+04 | 1.36D-05 | 4.73D-07 | 0.024 | 240 | 303 | 0 | 0 |
| 4s | 2.9446257D+01 | 1 | 3.083D+02 | 2.01D-05 | -2.53D-06 | 0.006 | 250 | 310 | 0 | 3 |
| 4p- | 2.5046399D+01 | 1 | 2.504D+01 | 2.76D-05 | -3.45D-06 | 0.006 | 251 | 311 | 0 | 2 |
| 4p | 2.1375937D+01 | 1 | 4.513D+03 | 2.47D-06 | -4.13D-07 | 0.003 | 253 | 313 | 0 | 2 |
| 4d- | 1.4174727D+01 | 1 | 5.928D+01 | 9.45D-05 | -1.07D-05 | 0.018 | 257 | 310 | 0 | 1 |
| 4d | 1.3480810D+01 | 1 | 1.811D+04 | 7.13D-05 | -6.14D-06 | 0.009 | 257 | 311 | 0 | 1 |
| 5s | 4.9917215D+00 | 1 | 1.329D+02 | 4.53D-05 | 9.12D-06 | 0.015 | 265 | 316 | 0 | 4 |
| 5p- | 3.5016773D+00 | 1 | 1.013D+01 | 2.13D-05 | 6.76D-06 | 0.021 | 268 | 318 | 0 | 3 |
| 5p | 2.8731105D+00 | 1 | 1.782D+03 | 1.20D-05 | 2.33D-06 | 0.017 | 270 | 319 | 0 | 3 |
| 4f- | 4.1759920D+00 | 1 | 4.901D+01 | 3.67D-05 | 4.10D-06 | 0.009 | 267 | 316 | 0 | 0 |
| 4f | 4.0288525D+00 | 1 | 1.767D+04 | 3.04D-05 | 3.33D-06 | 0.029 | 267 | 317 | 0 | 0 |
| 5d- | 8.0498550D-01 | 1 | 1.794D+01 | 1.75D-04 | -7.09D-05 | 0.037 | 284 | 324 | 0 | 2 |
| 5d | 7.4022587D-01 | 1 | 5.320D+03 | 2.71D-04 | 8.42D-05 | 0.012 | 285 | 325 | 0 | 2 |

5d 7.4037091D-01 1 5.320D+03 1.32D-04 -3.84D-05 0.006 285 325 0 2

5d- 8.0500829D-01 1 1.794D+01 2.69D-05 -9.88D-06 0.019 284 324 0 2

5d 7.4028324D-01 1 5.320D+03 8.73D-05 2.94D-05 0.003 285 325 0 2

4d- 1.4174867D+01 1 5.928D+01 1.05D-05 -1.34D-06 0.009 257 310 0 1

5d 7.4032898D-01 1 5.320D+03 4.08D-05 -1.02D-05 0.001 285 325 0 2

Average energy = -1.9035279143D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.903527914303D+04 Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity CSF contributions

1 1 0 + 1.0000

1

Generalised occupation numbers:

2.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00

4.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00

4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00

8.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00

```
==================================================

    RSCF2: Execution Finished ...

==================================================
```

Se puede observar que mediante el procedimiento de auto-consistencia la energía promedio del ión aumenta. Finalmente, realizamos el procedimiento de correlación electrónica, en este trabajo se ha tomado la expansión de los orbitales hasta el orbital $6s$, mediante excitación simple y doble. Este procedimiento se ilustra de la siguiente manera:

```
Version 2

   *  : new list

   e  : expand existing list

   q  : quit


 Default, reverse, symmetry or user specified ordering? (*/r/s/u)


 Highest principal quantum number, n? (1..15)

6

 Highest orbital angular momentum, l? (s..h)

f

 Are all these nl-subshells active? (n/*)

n

 Limitations on population of n-subshells? (y/*)


 Highest n-number in reference configuration? (1..6)

6

 Predefine open, closed or no core? (o/c/*)

c
```

Select core,

1: He ( 1s(2) = 2 electrons)

2: Ne ([He] + 2s(2)2p(6) = 10 electrons)

3: Ar ([Ne] + 3s(2)3p(6) = 18 electrons)

4: Kr ([Ar] + 3d(10)4s(2)4p(6) = 36 electrons)

5: Xe ([Kr] + 4d(10)5s(2)5p(6) = 54 electrons)

6: Rn ([Xe] + 4f(16)5d(10)6s(2)6p(6) = 86 electrons)

5

1s is part of the predefined core.

2s is part of the predefined core.

2p is part of the predefined core.

3s is part of the predefined core.

3p is part of the predefined core.

3d is part of the predefined core.

4s is part of the predefined core.

4p is part of the predefined core.

4d is part of the predefined core.

Number of electrons in 4f? (0..14)

14

Closed, inactive, active or minimum? (c/i/*/0..13)

5s is part of the predefined core.

5p is part of the predefined core.

Number of electrons in 5d? (0..10)

10

Closed, inactive, active or minimum? (c/i/*/0..9)

Number of electrons in 5f? (0..14)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

Number of electrons in 6s? (0..2)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

Number of electrons in 6p? (0..6)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

Number of electrons in 6d? (0..10)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

Number of electrons in 6f? (0..14)

0

Inactive, active or double excited? (i/*/d)

i

Resulting 2*J-number? lower, higher (J=1 -> 2*J=2 etc.)

0,0

Number of excitations = ? (0..24)

```
2

73 configuration states have been generated.

73 configuration states in the final list.


You have the possibility to generate another list

This list must have the same 2*J values as

previous lists of the same parity

Generate another list? (y/*)


The merged file is called clist.out.
```

Se ha generado los orbitales añadidos de manera sistemática y tomando una simple y doble excitación para generar una multi configuración del sistema generando 73 configuraciones de estado, ahora se ejecuta el programa $jsplit$ para seleccionar el bloque según la paridad y momento angular:

```
      1  blocks were found

nb  J/P   ncf

      1   0+          73
```

Ahora se ejecuta $mcp3$:

```
=====================================================

     MCP3: Execution Begins ...

=====================================================


Default settings?  (y/n) y

Block          1 ,  ncf =          73

Loading CSL file ... Header only

There are/is          24  relativistic subshells;
```

```
Block          1 ,  ncf =          73

Loading CSL File for block          1

There are          73  relativistic CSFs... load complete;

Analysing sparse matrix array definition file ...          30

 ... complete; density of non-zero elements of H(DC):        1264 /        2701

Sorting 21 T coefficients ...          31

Sorting 594 V(k=0) coefficients ...          32

Sorting 329 V(k=1) coefficients ...          33

Sorting 2013 V(k=2) coefficients ...          34

Sorting 1373 V(k=3) coefficients ...          35

Sorting 1591 V(k=4) coefficients ...          36

Sorting 332 V(k=5) coefficients ...          37

Sorting 660 V(k=6) coefficients ...          38

Sorting 0 V(k=7) coefficients ...          39

=====================================================

      MCP3: Execution Finished ...

=====================================================
```

Para generar los orbitales espectroscópicos de los nuevos orbitales se ejecuta $erwf$ mezclando los orbitales generados por un potencial de Thomas-Fermi con los orbitales hidrogenados:

```
ERWF: Execution begins ...

 Estimating Relativistic Wave Functions:  Output file = rwfn.inp

 Default settings ?

y
```

```
Loading CSL file ... Header only

There are/is          24  relativistic subshells;

The following subshell radial wavefunctions remain to be estimated:

1s 2s 2p- 2p 3s 3p- 3p 3d- 3d 4s 4p- 4p 4d- 4d 5s 5p- 5p 4f- 4f 5d- 5d 5f- 5f

6s


Read subshell radial wavefunctions. Choose one below

    1 -- GRASP92 File

    2 -- Thomas-Fermi

    3 -- Screened Hydrogenic

1

Enter the file name (Null then "rwfn.out")

2s_2p_DF.w

Enter the list of relativistic subshells:

*

The following subshell radial wavefunctions remain to be estimated:

5f- 5f 6s


Read subshell radial wavefunctions. Choose one below

    1 -- GRASP92 File

    2 -- Thomas-Fermi

    3 -- Screened Hydrogenic

3

Enter the list of relativistic subshells:

*
```

***** Screening parameters ******

5f- 54.00

5f 54.00

6s 54.00

All required subshell radial wavefunctions have been estimated:

| Shell | e | p0 | gamma | P(2) | Q(2) | MTP | SRC |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1s | 0.2986D+04 | 0.3332D+04 | 0.1000D+01 | 0.3417D-03 | -0.7822D-07 | 290 | 2s_ |
| 2s | 0.5325D+03 | 0.1290D+04 | 0.1000D+01 | 0.1322D-03 | -0.3017D-07 | 298 | 2s_ |
| 2p- | 0.5096D+03 | 0.9955D+02 | 0.1000D+01 | 0.8312D-08 | 0.3542D-04 | 304 | 2s_ |
| 2p | 0.4420D+03 | 0.1736D+05 | 0.2000D+01 | 0.1825D-09 | -0.6272D-13 | 305 | 2s_ |
| 3s | 0.1284D+03 | 0.6173D+03 | 0.1000D+01 | 0.6330D-04 | -0.1462D-07 | 305 | 2s_ |
| 3p- | 0.1182D+03 | 0.5047D+02 | 0.1000D+01 | 0.4416D-08 | 0.1795D-04 | 308 | 2s_ |
| 3p | 0.1030D+03 | 0.9071D+04 | 0.2000D+01 | 0.9538D-10 | -0.3279D-13 | 310 | 2s_ |
| 3d- | 0.8626D+02 | 0.1148D+03 | 0.2000D+01 | 0.2995D-14 | 0.8372D-11 | 302 | 2s_ |
| 3d | 0.8305D+02 | 0.3509D+05 | 0.3000D+01 | 0.3783D-16 | -0.1301D-19 | 303 | 2s_ |
| 4s | 0.2945D+02 | 0.3083D+03 | 0.1000D+01 | 0.3162D-04 | -0.7133D-08 | 310 | 2s_ |
| 4p- | 0.2505D+02 | 0.2504D+02 | 0.1000D+01 | 0.1992D-08 | 0.8907D-05 | 311 | 2s_ |
| 4p | 0.2138D+02 | 0.4513D+04 | 0.2000D+01 | 0.4746D-10 | -0.1631D-13 | 313 | 2s_ |
| 4d- | 0.1417D+02 | 0.5928D+02 | 0.2000D+01 | 0.1548D-14 | 0.4325D-11 | 310 | 2s_ |
| 4d | 0.1348D+02 | 0.1811D+05 | 0.3000D+01 | 0.1952D-16 | -0.6712D-20 | 311 | 2s_ |
| 5s | 0.4992D+01 | 0.1329D+03 | 0.1000D+01 | 0.1363D-04 | -0.3221D-08 | 316 | 2s_ |
| 5p- | 0.3502D+01 | 0.1013D+02 | 0.1000D+01 | 0.9672D-09 | 0.3604D-05 | 318 | 2s_ |
| 5p | 0.2873D+01 | 0.1782D+04 | 0.2000D+01 | 0.1874D-10 | -0.6442D-14 | 319 | 2s_ |

```
 4f-  0.4176D+01  0.4901D+02  0.3000D+01  0.1968D-21  0.5500D-18  316  2s_
 4f   0.4029D+01  0.1767D+05  0.4000D+01  0.1954D-23 -0.6717D-27  317  2s_
 5d-  0.8050D+00  0.1794D+02  0.2000D+01  0.4684D-15  0.1309D-11  324  2s_
 5d   0.7403D+00  0.5320D+04  0.3000D+01  0.5736D-17 -0.1972D-20  325  2s_
 5f-  0.1252D+02  0.3092D+00  0.3000D+01  0.3646D-21  0.1198D-19  303  Hyd
 5f   0.1251D+02  0.3982D+03  0.4000D+01  0.4708D-25 -0.1074D-26  303  Hyd
 6s   0.8723D+01  0.1634D+02  0.1000D+01  0.2195D-05 -0.2019D-06  308  Hyd
```

Para optimizar los nuevos orbitales ejecutamos $rscf2$:

```
=====================================================
      RSCF2: Execution Begins ...
 =====================================================


Default settings?  (y/n) y
 Loading CSL file ... Header only
 There are/is          24  relativistic subshells;
 Loading CSL File for ALL blocks
 There are          73  relativistic CSFs... load complete;
 Loading Radial WaveFunction File ...
(E)OL type calculation?  (y/n) y
 There are           1  blocks  (block   J/Parity   NCF):
 1   0+    73


 Enter ASF serial numbers for each block
 Block          1    ncf =          73  id =    0+
1
```

Radial functions

1s 2s 2p- 2p 3s 3p- 3p 3d- 3d 4s 4p- 4p 4d- 4d 5s 5p- 5p 4f- 4f 5d- 5d 5f- 5f

6s

Enter orbitals to be varied (Updating order)

5f- 5f 6s

Which of these are spectroscopic orbitals?

Enter the maximum number of SCF cycles:

100

Average energy = -1.90244332190+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.903537434828D+04 Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

| Block | Level | J | Parity | CSF contributions | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | + | 0.9947 | -0.0398 | -0.0366 | -0.0334 | -0.0326 |
| | | | | 1 | 17 | 11 | 10 | 18 |

Generalised occupation numbers:

```
 2.00000D+00  2.00000D+00  2.00000D+00  4.00000D+00  2.00000D+00  2.00000D+00
 4.00000D+00  4.00000D+00  6.00000D+00  2.00000D+00  2.00000D+00  4.00000D+00
 4.00000D+00  6.00000D+00  2.00000D+00  2.00000D+00  4.00000D+00  5.9997D+00
 7.9995D+00  3.9918D+00  5.9878D+00  9.0685D-03  1.2105D-02  3.2567D-05

Iteration number   1
--------------------

Include Lagrange multipliers between:

        1s    6s
        2s    6s
        3s    6s
        4s    6s
        5s    6s
        4f-   5f-
        4f    5f

Lagrange multipliers:

        1s    6s   -6.855236850D-08
        2s    6s    2.167561963D-06
        3s    6s    2.401916424D-05
        4s    6s   -6.213433204D-05
        5s    6s    9.968464292D-05
```

4f- 5f- 8.2148983340-03

4f 5f 1.2095885340-02

Self- Damping

Subshell Energy Method PO consistency Norm-1 factor JP MTP INV NNP

5f- 5.3875419D+00 3 1.499D+01 4.72D-02 2.49D-01 0.000 264 321 0 1

5f 5.5329442D+00 3 2.362D+03 7.04D-02 2.45D-01 0.000 264 322 0 1

6s 4.4995430D+00 3 1.171D+02 9.80D-03 7.50D-01 0.000 266 321 0 5

Average energy = -1.9026855883D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level 1 Energy = -1.903546172594D+04 Weight = 1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity CSF contributions

1 1 0 + 0.9862 -0.0621 -0.0570 -0.0521 -0.0506

1 17 11 10 18

Generalised occupation numbers:

2.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00

4.0000D+00 4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00

4.0000D+00 6.0000D+00 2.0000D+00 2.0000D+00 4.0000D+00 5.9977D+00

7.9968D+00 3.9802D+00 5.9704D+00 2.3404D-02 3.1308D-02 6.1533D-05

Iteration number 2

---

.

.

.

Iteration number 21

---

Lagrange multipliers:

1s 6s 1.492346246D-06

2s 6s -1.1439316590D-04

3s 6s -1.0928710650D-04

4s 6s 5.5923342170D-04

5s 6s -4.1930913290D-03

4f- 5f- 2.3962325140D-01

4f 5f 3.1805885550D-01

| Subshell | Energy | Method | PO | Self-consistency | Norm-1 | Damping factor | JP | MTP | INV | NNP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5f- | 1.6763242D+01 | 3 | 7.584D+01 | 6.22D-05 | -1.88D-04 | 0.000 | 255 | 319 | 0 | 1 |

```
 5f   1.6752625D+01  3  2.768D+04  6.31D-05 -1.63D-04 0.000   255   320  0  1
 6s   1.4897288D+00  3  6.847D+01  1.58D-06  9.15D-06 0.000   276   321  0  5

 Average energy =  -1.9019459223D+04 Hartrees

Optimise on the following level(s):

Level  1    Energy = -1.903551905070D+04    Weight =  1.00000D+00

Weights of major contributors to ASF:

Block Level J Parity      CSF contributions

 1    1    0 +      0.9931   -0.0576     0.0400    -0.0371     0.0290
                     1        24        60         7        66

Generalised occupation numbers:

  2.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00  4.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00
  4.0000D+00  4.0000D+00  6.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00  4.0000D+00
  4.0000D+00  6.0000D+00  2.0000D+00  2.0000D+00  4.0000D+00  5.9932D+00
  7.9909D+00  3.9963D+00  5.9921D+00  7.8003D-03  1.0294D-02  9.4156D-03
 ====================================================
      RSCF2: Execution Finished ...
 ====================================================
```

El programa converge con 21 iteraciones y se observa que aumenta la energía promedio del sistema, básicamente este es el efecto de correlación electrónica en el sistema atómico. Para añadir las correcciones Breit y QED se ejecuta $rci3$:

```
=====================================================

      RCI3: Execution Begins ...

 ====================================================

Default settings? y

Name of state: 1a_1

 isofile = isodata

 name = 1a_1

 Calling CHKPLT...

 Calling SETDBG...

 Calling SETMC...

 Calling SETCON...

 Calling SETSUM...

 Calling setcsl...

 Block          1 ,  ncf =          73

 Loading CSL file ... Header only

 There are/is          24  relativistic subshells;

 Calling SETRES...

 Calling SETISO ...

 Include contribution of H (Transverse)?

y

 Modify all transverse photon frequencies?

1.d-6
```

```
 Expecting <y><cr> or <n><cr> ...

y

 Enter the scale factor:

1.d-6

 Include H (Vacuum Polarisation)?

y

 Include H (Normal Mass Shift)?

n

 Include H (Specific Mass Shift)?

n

 Estimate self-energy?

y

 Largest n quantum number for including self-energy for orbital

 n should be less or equal 8

6

 Loading Radial WaveFunction File ...

 Calling SETMIX...

 There are          1  blocks  (block   J/Parity   NCF):

  1    0+    73


 Enter ASF serial numbers for each block

 Block          1    ncf =          73  id =    0+

1

 Calling STRSUM...

 Calling FACTT...
```

```
Calling GENINTRK...

Allocating space for       28673  Rk integrals

Calling MATRIX...

Loading CSL File for block          1

There are          73  relativistic CSFs... load complete;

Entering QED ...

         0  (total          73 ) rows read from .res

Calling setham ...

Row          1 :          1  nonzero elements;  block =          1

Row         72 :         25  nonzero elements;  block =          1

Row         73 :         16  nonzero elements;  block =          1

Calling maneig...

LAPACK routine DSPEVX selected for eigenvalue problem.

RCI92 MIXing coefficients File generated.



Finish time, Statistics


=====================================================

      RCI3: Execution Finished ...

=====================================================
```

Para observar el efecto, se corre el programa $rlevels$:

```
You can also use command-line option:

    %grlevels file1 file2 (wild cards allowed)...

   Now, carry on
```

```
Type the input file name, one for each line (NULL to terminate)


File name ? 1a_1.cm

File name ?

nblock =        1   ncftot =        73   nw =        24   nelec =        78


Energy levels for ...

Rydberg constant is   109737.31534

No - Serial number of the state; Pos - Position of the state within the

J/P block; Splitting is the energy difference with the lower neighbor

-----------------------------------------------------------------------

No Pos  J Parity Energy Total    Levels     Splitting

                 (a.u.)     (cm^-1)    (cm^-1)

-----------------------------------------------------------------------

 1 1  0  +  -18999.3671651

-----------------------------------------------------------------------
```

Este es el resultado que se busca, ya que haciendo la diferencia resulta el potencial de ionización del átomo de oro en su estado fundamental presentado y discutido en la tabla 3.1. De manera similar es el cálculo de la afinidad electrónica, considerando la diferencia de energìa entre el estado fundamental con $Z$ electrones y $Z+1$ electrones, los cuales fueron discutidos en las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6.

# Bibliografìa


Albert Messiah. (1961). Quantum Mechanics. Interscience Publishers.

A. Dammert, F. Molinelli,. (2007). Panorama de la minerìa en el Perù. Fuente: Organismo supervisor de la inversión en energìa y minería (OSINERMIN).

Breit, G. (1929). The effect of retardation on the interaction of two electrons. *Physical Review*, *34*(4), 553–573. https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.553.

Brown, C. M., Tilford, S. G., & Ginter, M. L. (1977). Absorption spectrum of Pb i between 1350 and 2041 Å. *Journal of the Optical Society of America*, *67*(9), 1240. https://doi.org/10.1364/josa.67.001240.

Cheeseman, M. A., & Eyler, J. R. (1992). Ionization potentials and reactivity of coinage metal clusters. *Journal of Physical Chemistry*, *96*(3), 1082–1087. https://doi.org/10.1021/j100182a013.

C. E. Moore. 1958, Atomic Energy Levels Ž National Bureau of Standards, Washington, DC.

Condon E. U. and Shortley G. H. 1953. The Theory of Atomic Spectra (Cambridge: University Press).

Desclaux, J. P. (1975). A multiconfiguration relativistic DIRAC-FOCK program. *Computer Physics Communications*, *9*(1), 31–45. https://doi.org/10.1016/0010-4655(75)90054-5.

Dyall, K. G., Grant, I. P., Johnson, C. T., Parpia, F. A., & Plummer, E. P. (1989). GRASP: A general-purpose relativistic atomic structure program. *Computer Physics Communications*, *55*(3), 425–456. https://doi.org/10.1016/0010-4655(89)90136-7.

Dyall, Kenneth G. (2004). *Regular article basis sets for the 5 d elements Hf – Hg*. 403–409. https://doi.org/10.1007/s00214-004-0607-y.

Dzuba, V. A., Flambaum, V. V., & Harabati, C. (2000). Calculation of positron binding to silver and gold atoms. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, *62*(4), 7. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.62.042504.

Eliav, E., Kaldor, U., & Ishikawa, Y. (1994). Relativistic coupled cluster theory based on the no-pair dirac–coulomb–breit hamiltonian: Relativistic pair correlation energies of the xe atom. *International Journal of Quantum Chemistry*, *52*(28 S), 205–214. https://doi.org/10.1002/qua.560520821.

Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift Für Physik*, *48*(1–2), 73–79. https://doi.org/10.1007/BF01351576.

Fischer, C. F., Godefroid, M., Brage, T., Jönsson, P., & Gaigalas, G. (2016). Advanced multiconfiguration methods for complex atoms: I. Energies and wave functions. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, *49*(18), 1–35. https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/18/182004.

Foldy, L. L. (1990). On the Dirac Theory of Spin 1 / 2 Particles and Its Non-Relativistic. *Physical Review*, *78*(1), 29–36. Retrieved from http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.78.29%0Apapers3://publication/doi/10.1103/PhysRev.78.29

Foldy, L. L., & Wouthuysen, S. A. (1950). On the Dirac Theory of Spin 1/2 Particles and Its Non-Relativistic Limit. *Physical Review*, *78*(1), 29–36. https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.29.

Froese Fischer, C., Tachiev, G., Gaigalas, G., & Godefroid, M. R. (2007). An MCHF atomic-structure package for large-scale calculations. *Computer Physics Communications*, *176*(8), 559–579. https://doi.org/10.1016/J.CPC.2007.01.006.

Fuller, G. H. (1976). Nuclear Spins and Moments. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *5*(4), 835–1092. https://doi.org/10.1063/1.555544.

Fullerton, L. W., & Rinker, G. A. (1976). Accurate and efficient methods for the evaluation of vacuum-polarization potentials of order Zα and Zα2. *Physical Review A*, *13*(3), 1283–1287. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.1283.

Gaggioli, C. A., Belpassi, L., Tarantelli, F., Harvey, J. N., & Belanzoni, P. (2017). The ligand effect on the oxidative addition of dioxygen to gold(i)-hydride complexes. *Dalton Transactions*, *46*(35), 11679–11690. https://doi.org/10.1039/c7dt02170d.

Gaigalas, G., & Fischer, C. F. (1996). Extension of the HF program to partially filled f-subshells. *Computer Physics Communications*, *98*(1–2), 255–264. https://doi.org/10.1016/0010-4655(96)00092-6.

Grant, I. P. (1979). Relativistic atomic structure calculations. *Computer Physics Communications*, *17*(1–2), 149–161. https://doi.org/10.1016/0010-4655(79)90077-8.

Grant, I. P., McKenzie, B. J., Norrington, P. H., Mayers, D. F., & Pyper, N. C. (1980). An atomic multiconfigurational Dirac-Fock package. *Computer Physics Communications*, *21*(2), 207–231. https://doi.org/10.1016/0010-4655(80)90041-7.

Grant, Ian P., & Quiney, H. M. (1988). Foundations of the Relativistic Theory of Atomic and Molecular Structure. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, *23*, 37–86. https://doi.org/10.1016/S0065-2199(08)60105-0.

Greiner W, Reinhardt J. (2009). Quantum Electrodynamics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Griffiths, D. J., & Schroeter, D. F. (2018). *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press.

Grant, I. P. (2007). *Relativistic quantum theory of atoms and molecules: theory and computation* (Vol. 40). Springer Science & Business Media.

Ho, K. S., Lee, W. W., & Chan, W. T. (2015). Effects of ionization potential of an element and boiling point of the corresponding oxide on the sensitivity of ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *30*(10), 2066–2073. https://doi.org/10.1039/c5ja00137d.

Hofstadter, R., Fechter, H. R., & McIntyre, J. A. (1953). High-Energy Electron Scattering and Nuclear Structure Determinations. *Physical Review*, *92*(4), 978–987. https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.978.

Hotop, H., & Lineberger, W. C. (1985). Binding Energies in Atomic Negative Ions: II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *14*(3), 731–750. https://doi.org/10.1063/1.555735.

Hussong, M. W., Hoffmeister, W. T., Rominger, F., & Straub, B. F. (2015). Copper and Silver Carbene Complexes without Heteroatom-Stabilization: Structure, Spectroscopy, and Relativistic Effects. *Angewandte Chemie - International Edition*, *54*(35), 10331–10335. https://doi.org/10.1002/anie.201504117.

Hylleraas, E. A. (1929). Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Zeitschrift Für Physik*, *54*(5–6), 347–366. https://doi.org/10.1007/BF01375457.

http://cpc.cs.qub.ac.uk/.

https://ddwap.mah.se/tsjoek/compas/lagreementgrasp2k.php

Itzykson, C., & Zuber, J. B. (2012). *Quantum field theory*. Courier Corporation. Dover Publishing, New York

Jönsson, P., Gaigalas, G., Bieroń, J., Fischer, C. F., & Grant, I. P. (2013). New version: Grasp2K relativistic atomic structure package. *Computer Physics Communications*, *184*(9), 2197–2203. https://doi.org/10.1016/J.CPC.2013.02.016.

Khanna, S. N., Ashman, C., Rao, B. K., & Jena, P. (2001). Geometry, electronic structure, and energetics of copper-doped aluminum clusters. *The Journal of Chemical Physics*, *114*(22), 9792–9796. https://doi.org/10.1063/1.1367381.

Kurucz, R. L. (1993). Atomic data for interpreting stellar spectra: isotopic and hyperfine data. *Physica Scripta*, *T47*, 110–117. https://doi.org/10.1088/0031-8949/1993/T47/017.

Landau, A., Eliav, E., Ishikawa, Y., & Kaldor, U. (2004). Mixed-sector intermediate Hamiltonian Fock-space coupled cluster approach. *The Journal of Chemical Physics*, *121*(14), 6634–6639. https://doi.org/10.1063/1.1788652.

Löwdin, P.-O. (1955). Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects. *Physical Review*, *97*(6), 1509–1520. https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.1509.

Marian, C. M. (1990). On the dependence of correlation and relativity: The electron affinity of the copper atom. *Chemical Physics Letters*, *173*(2–3), 175–180. https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80073-M.

Martínez, A. (2005). Bonding interactions of metal clusters [Mn (M= Cu, Ag, Au; n=1-4)] with ammonia. Are the metal clusters adequate as a model of surfaces? *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *16*(3a), 337–344. https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000300007.

Mohr, P. J. (1974). Self-energy radiative corrections in hydrogen-like systems. *Annals of Physics*, *88*(1), 26–51. https://doi.org/10.1016/0003-4916(74)90398-4.

Mohr, P. J. (1975). Lamb Shift in a Strong Coulomb Potential. *Physical Review Letters*, *34*(16), 1050–1052. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.34.1050.

Mohr, P. J. (1982). Self-energy of the $n = 2$ states in a strong Coulomb field. *Physical Review A*, *26*(5), 2338–2354. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.2338.

Mohr, P. J., Plunien, G., & Soff, G. (1998). QED corrections in heavy atoms. *Physics Reports*, *293*(5–6), 227–369. https://doi.org/10.1016/S0370-1573(97)00046-X.

Nakajima, T., & Hirao, K. (2003). Extended Douglas–Kroll transformations applied to the relativistic many-electron Hamiltonian. *The Journal of Chemical Physics*, *119*(8), 4105–4111. https://doi.org/10.1063/1.1594173.

Neogrady, P., Kello, V., Urban, M., & Sadlej, A. J. (1997). Ionization potentials and electron affinities of Cu, Ag, and Au: Electron correlation and relativistic effects. International Journal of Quantum Chemistry, 63(2), 557–565.

P, K. G., Mathew, T., Saju, S., & Joseph, J. T. (2017). Modeling of Ionization Energy of Elements Using Hartree-Fock Method: An Introduction to Computational Quantum

Chemistry for Undergraduate Students. *World Journal of Chemical Education, Vol. 5, 2017, Pages 112-119*, *5*(3), 112–119. https://doi.org/10.12691/WJCE-5-3-6.

Pachas Pérez, D. (2014). La Exploración Minera en el Perú: Un Breve Alcance sobre las Principales Autorizaciones para el Desarrollo de un Proyecto de Exploración en el Perú. *Pontificia Universidad Católica Del Perú*. Retrieved from http://repositorio.pucp.edu.pe/index/handle/123456789/118585#.XY_gkHjcW38.mendeley.

Dyall, K. G., Grant, I. P., Johnson, C. T., Parpia, F. A., & Plummer, E. P. (1989). GRASP: A general-purpose relativistic atomic structure program. *Computer Physics Communications*, *55*(3), 425–456. https://doi.org/10.1016/0010-4655(89)90136-7

Parpia, F. A., Froese Fischer, C., & Grant, I. P. (2006). GRASP92: a package for large-scale relativistic atomic structure calculations. *Computer Physics Communications*, *175*(11–12), 745–747. https://doi.org/10.1016/J.CPC.2006.07.021.

Parpia, F. A., & Grant, I. P. (1991). Software for relativistic atomic structure theory: The GRASP project at Oxford. *AIP Conference Proceedings*, *233*, 528–530. https://doi.org/10.1063/1.41006.

Pašteka, L. F., Eliav, E., Borschevsky, A., Kaldor, U., & Schwerdtfeger, P. (2017). Relativistic Coupled Cluster Calculations with Variational Quantum Electrodynamics Resolve the Discrepancy between Experiment and Theory Concerning the Electron Affinity and Ionization Potential of Gold. *Physical Review Letters*, *118*(2), 023002. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.023002.

Pathak, H., Sasmal, S., Nayak, M. K., Vaval, N., & Pal, S. (2016). Relativistic equation-of-motion coupled-cluster method using open-shell reference wavefunction: Application to ionization potential. *The Journal of Chemical Physics*, *145*(7), 074110. https://doi.org/10.1063/1.4960954.

Pauli, W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift Für Physik*, *31*(1), 765–783. https://doi.org/10.1007/BF02980631.

Pizlo, A., Jansen, G., Heß, B. A., & von Niessen, W. (1993). Ionization potential and electron affinity of the Au atom and the AuH molecule by all-electron relativistic configuration interaction and propagator techniques. *The Journal of Chemical Physics*, *98*(5), 3945–3951. https://doi.org/10.1063/1.464021.

Pyykkö, P., & Bond, G. C. (2017). Introduction to the Physical and Chemical Properties of Gold. Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology, 29–49.

Peter Szekeres (2004). A course in modern mathematical physics: groups, Hilbert space and differential geometry. Cambridge University Press.

Rabi, I. I., Zacharias, J. R., Millman, S., & Kusch, P. (1938). A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment. *Physical Review*, *53*(4), 318–318. https://doi.org/10.1103/PhysRev.53.318.

Reina, M., & Martínez, A. (2017). Free radicals interacting with Cu, Ag and Au clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, *1120*, 24–33. https://doi.org/10.1016/J.COMPTC.2017.09.023.

Romero, Y., Martínez-Alanis, P. R., León-Carmona, J. R., & Martínez, A. (2013). Boron as intruder in planar gold clusters. How does its presence modify reactivity?

R. Bast et al., in DIRAC, (2015). A Relativistic Ab Initio Electronic Structure Program, Release DIRAC15.

*Computational and Theoretical Chemistry*, *1021*, 35–40. https://doi.org/10.1016/J.COMPTC.2013.06.016

Sakurai, J. J., & Commins, E. D. (1995). Modern Quantum Mechanics, Revised Edition. *American Journal of Physics*, *63*(1), 93–95. https://doi.org/10.1119/1.17781.

Schwerdtfeger, P., & Bowmaker, G. A. (1994). Relativistic effects in gold chemistry. V. Group 11 dipole polarizabilities and weak bonding in monocarbonyl compounds. *The Journal of Chemical Physics*, *100*(6), 4487–4497. https://doi.org/10.1063/1.466280.

Schwerdtfeger, P., Brown, J. R., Laerdahl, J. K., & Stoll, H. (2000). The accuracy of the pseudopotential approximation. III. A comparison between pseudopotential and all-electron methods for Au and AuH. *The Journal of Chemical Physics*, *113*(17), 7110–7118. https://doi.org/10.1063/1.1313556.

Schwerdtfeger, P., Fischer, T., Dolg, M., Igel-Mann, G., Nicklass, A., Stoll, H., & Haaland, A. (1995). The accuracy of the pseudopotential approximation. I. An analysis of the spectroscopic constants for the electronic ground states of InCl and $InCl_3$ using various three valence electron pseudopotentials for indium. *The Journal of Chemical Physics*, *102*(5), 2050–2062. https://doi.org/10.1063/1.468727.

Senior, E., November, R., & Principle, C. (1925). *The Fundamental Equations o f Quantum Mechanics. 33*, 642–653.

Shull, H., & Hall, G. G. (1959). Atomic units. *Nature*, *184*(4698), 1559.

Sturesson, L., Jönsson, P., & Froese Fischer, C. (2007). JJGEN: A flexible program for generating lists of jj-coupled configuration state functions. *Computer Physics Communications*, *177*(6), 539–550. https://doi.org/10.1016/J.CPC.2007.05.013.

Schrödinger, E. (2003). *Collected papers on wave mechanics* (Vol. 302). American Mathematical Soc..

Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, *23*(5), 542–548. https://doi.org/10.1017/S0305004100011683

Uehling, E. A. (1935). Polarization Effects in the Positron Theory. *Physical Review*, *48*(1), 55–63. https://doi.org/10.1103/PhysRev.48.55.

Wang, Z., & Wang, F. (2018). Equation-of-motion coupled-cluster method for ionised states with spin-orbit coupling using open-shell reference wavefunction. *Molecular Physics*, *116*(7–8), 935–943. https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1439188.