

Estudio teórico de los sistemas moleculares CH₅⁺, CH₅ y CH₅⁻. Energía y conformación geométrica de distintos estados estacionarios

Novoa Vide, Juan José

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

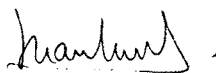
ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

ESTUDIO TEORICO DE LOS SISTEMAS
MOLECULARES CH_5^+ , CH_5 Y CH_5^- .
ENERGIA Y CONFORMACION GEOMETRICA
DE DISTINTOS ESTADOS ESTACIONARIOS.

Memoria presentada para
optar al Grado de Doctor en
Ciencias Químicas por el
Licenciado
Juan José Novoa Vide



Barcelona, Junio de 1931

III. E L

P R O G R A M A

I N I T I O

1 Introducción.

El programa INITIO, es un programa diseñado para el cálculo de la energía y funciones de onda de un sistema atómico o molecular, dentro del formalismo LCAO del método Hartree-Fock.

Todo el programa fué escrito en FORTRAN IV, usando doble precisión para las variables reales y precisión sencilla para las enteras, respetandose en todo momento las normas ASA sobre la declaración de variables.

El diseño del programa, se realizó sobre un esquema "top-down" de programación estructurada, lo que dió como resultado un programa altamente modular, con las consiguientes ventajas para su modificación posterior y mantenimiento. Al mismo tiempo, para evitar sobrepasar la memoria de que disponíamos, se han usado 26 unidades periféricas de almacenamiento masivo para la comunicación de los datos entre zonas del programa. Esto dió como resultado un programa con bajo costo de memoria central de proceso (CPU). Para una información exhaustiva, cada subrutina lleva una serie de fichas de comentario a su comienzo donde se proporcionan los datos más importantes de su funcionamiento, incluyendose en forma de apéndice un listado del programa completo.

El programa, fué puesto a punto en un miniordenador FACOM 230/38S con una memoria central de 128 Kb divididas en dos particiones de 64 Kb, una para datos y otra para

el programa. Se disponía, como limitación a la ejecución, de 128 páginas de memoria multiprogramada, de las cuales sólo se empleaban 89 como máximo, empleando la siguiente declaración en las dimensiones del problema:

- a) El número máximo de átomos en la molécula es de 10.
- b) El número máximo de orbitales de base es de 30 contraídos, lo que define a su vez la dimensión de la mayoría de las matrices del programa a (30,30). El tipo de función de base es GTO.
- c) Se emplea un vector de 500 como zona de almacenamiento temporal de las integrales, las cuales se calculan en bloques de 500 y, posteriormente, se escriben, junto con los índices que las definen, en los periféricos. No se contraen los cuatro índices que definen las integrales bielectrónicas, dado que no se ahorra espacio físico en el disco, nuestro sistema emplea dos bytes para almacenar cada número entero y ocho para cada real con doble precisión, y porque el proceso consume mucho tiempo de proceso en la CPU (tiempo de CPU). En todo caso, en otros sistemas, puede que sea importante la contracción, por lo que se indica.
- d) Se han previsto varias posibilidades de ejecución, para lo cual, el programa presenta una serie de entradas y salidas a diferentes puntos del cálculo, empleándose una cinta como unidad de almacenamiento permanente para la comunicación de los datos de interés, en estos casos. Las opciones generales del programa son: cálculo de la energía en un punto, optimización de la geometría, barrido de puntos a lo largo de una trayectoria predefinida de la superficie

```

REINI1  INTWRT  --(DIVPT, SHFTCS, CFSG, ELFN2, SUMG)
STOP1   GSGINT  --(ROTMAT, ROTCS, CFST, ELFNT, SUMT)
        GSTINT  --(DIVPT, SHFTCS, ROTMAT, ROTCS, CFSV+FMCH,
        GSVINT  --(ELFN2)
INTGR   SYM     ---
        STVIND  ---
        BLEIND  ---
        P4
        ORDER4
        INTWR2
        GSGINT  --(DIVPT, SHFTCS, CFSG, ELFN2, SUMG)
        INTWRT  ---
        GINTS   --(ROTMAT, ROTCS, CFST, ELFNT, SUHT)
        TINTS   --(DIVPT, SHFTCS, ROTMAT, ROTCS, CFSV+FMCH,
        VINTS   --(ELFN2)
        HFORM   ---
        MINTS   ---
        INTWR2
        GSGINT  --(DIVPT, SHFTCS, RMAF1, ROTCS1, CFS2L+FMCH,
        GSVINT  --(SUM2L, ELFN2L)
DRSIM   EIGEND  ---
        SNEFORM ---
CINI    EIGEND  ---
INTNUC  --(DISTAN, ENEREP, EREPT)
        REINI2
        STOP2
        RMAT
        ENERGY --(COPY, TRAZA, DWRVEC)
        RESUL-OUTPUT
        CRITER --ACEL
        FFORMC  --DWRVMC
        CDIAG  --CGFORM - UNPACK
        PRINTC --(OUTPUT, COPY, TRAZA)
        REINI2
        STOP2
        INORIE
        OENERG  --(COPY, DWRMAT, DWRVEC, TRAZA)
        NATAUX --(ALFBET+DENRAT, OUTPUT, COPY, DWRVEC)
        RESUL -OUTPUT
        CRITER  --ACEL
        FFORMO  --(OUTPUT, DWRMAT, COPY)
        RTFORM  --OGFORM --(DWRVEC)
        SUM     ---
        TFORM   --(FDIFER DWRMAT, DWRVEC, COPY, MMULT, SUM, OUTPUT)
        ODIAG  --(DWRMAT, MMULD, EIGEND)
        CDIAG  --(DWRMAT, MMULD, EIGEND)
        PRINTO --(OUTPUT, COPY, TRAZA)

```

SCAN --- BUILDZ ---
 COORIN, PRINTZ, SCAIN, ZSCALE
 VEC, PROD
 SCF /

FTWAIN --- RUTA --- POINT --- BUILDZ ---
 COORIN, PRINTZ
 VEC, PROD
 SCF /

OPTIM --- MS --- OPTMO --- OPTIMUM --- SMSL
 DOT
 MULTRC
 SQUARE
 VALUE --- SCF /

GRAD-SCF. / %

FIGURA III.1.- Mapa de las subrutinas y de como
están relacionadas mediante
las llamadas.

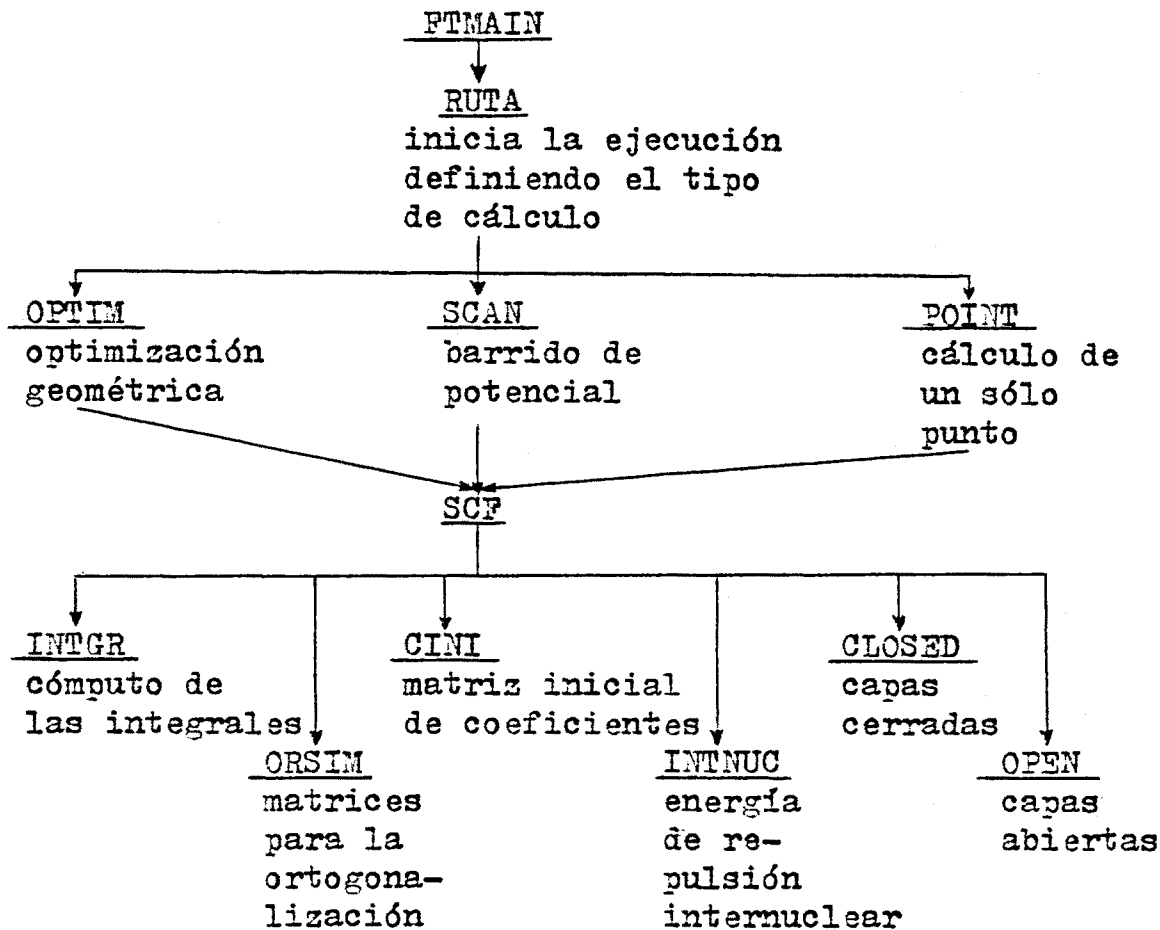


FIGURA III.2 .- Organigrama del programa INITIO. Módulos y función de cada uno.

de potencial, cómputo de las integrales, proceso autoconsistente a partir de unas integrales previamente calculadas y almacenadas en una cinta y, por último, inicio de los cálculos en medio del proceso iterativo, siempre que se conozcan los datos de la iteración anterior.

El funcionamiento del programa, fué contrastado mediante una amplia variedad de cálculos existentes en la bibliografía, comprobándose que se obtenían los mismos resultados en todos los casos.

2 Descripción del programa.

En este apartado, describimos el funcionamiento del programa desde el punto de vista de las subrutinas que lo componen. Con ello, se pretende dar una visión general de su funcionamiento.

2.1 Organigrama.

En la Figura III.1, se presenta un diagrama completo de como están relacionadas entre si las subrutinas del programa. Si se agrupan las mismas en módulos según la función que realizan, se obtiene un organigrama como el indicado en la Figura III.2, donde se han reseñado los módulos por su función y el nombre de la subrutina que se encarga de la gestión del mismo.

De la observación de la Figura III.2, se deduce que hay una serie de módulos al comienzo del programa, los módulos FTMAIN y RUTA, encargados de iniciar el cálculo y llamar a los que realizan el tipo de proceso deseado. Luego están los módulos OPTIM, SCAN y POINT, donde se ejecutan la optimización geométrica, el barrido de potencial y el cálculo en un punto, respectivamente. Estos tres, necesitan para su funcionamiento, del módulo SCF,

encargado de realizar cada cálculo, una vez fijadas las variables geométricas y orbitales. Para ello, este módulo, se encarga de llamar a INTGR, donde se realiza el cálculo de las integrales, a ORSIM para obtener las matrices necesarias para el proceso de ortogonalización simétrica, a CINI, para la obtención de la matriz de coeficientes inicial, a INTNUC para saber cual es el valor de la energía de repulsión internuclear, y a OPEN o CLOSED para realizar el proceso iterativo cuando el sistema electrónico tiene capas abiertas o capas cerradas, respectivamente.

2.2 Descripción de los módulos.

2.2.1 El módulo OPTIM.

Se conoce con este nombre, al conjunto de subrutinas que nos permiten realizar de forma automática la búsqueda de la geometría cuya energía asociada es un mínimo de la hipersuperficie de potencial. Dado que se puede considerar la energía del sistema como una función $f(\underline{x})$ de n variables, siendo \underline{x} el vector que nos define el valor de las coordenadas que han de optimizarse, es factible utilizar uno cualquiera de los algoritmos establecidos para resolver este problema /80/.

Fundamentalmente, se conocen dos grandes clases de algoritmos de optimización, los de tipo iterativo en una dirección, y los que utilizan el gradiente. El elegido para su utilización, es del último tipo, concretamente la formulación de Murtagh y Sargent (MS) del algoritmo de la métrica variable, también conocido como el método MS /81/.

El método MS, se basa en que la función se puede aproximar como una serie de funciones, cada una de ellas localmente cuadráticas, cuyo mínimo puede obtenerse iterativa-

mente por aproximaciones sucesivas de la matriz de las derivadas segundas o hesiano. En cada iteración, se supone que se cumplen las ecuaciones

$$\underline{x}_{k+1} = \underline{x}_k - \alpha_k \underline{S}_k \underline{g}_k \quad (90.a)$$

$$\underline{S}_k = \underline{S}_{k-1} + (\underline{z}_k \cdot \underline{z}_k^\dagger) / c_k \quad (90.b)$$

$$\underline{z}_k = - \underline{S}_{k-1} (\underline{g}_k - (1 - \alpha_{k-1}) \cdot \underline{g}_{k-1}) \quad (90.c)$$

$$c_k = (\underline{g}_k - \underline{g}_{k-1})^\dagger \cdot \underline{z}_k \quad (90.d)$$

donde \underline{S}_k es la aproximación a la matriz inversa de la de las derivadas segundas en la iteración k-ésima, \underline{g}_k es el vector del gradiente, \underline{x}_k son las coordenadas del punto y α_k es un parámetro que nos asegura la convergencia del proceso si la función que ha de minimizarse no es exactamente cuadrática, valores todos el la iteración k.

En su puesta a punto, se ha seguido el esquema reseñado por McIver y Komornicki /82/, en el cual las variables que aparecen en las ecuaciones (90) se definen de la siguiente manera:

- a) α_k se hace igual a 1 de forma arbitraria al comienzo. Si $f(\underline{x}_{k+1})$ es de energía mayor que $f(\underline{x}_k)$, entonces se hace igual a 1/2, repitiéndose el proceso hasta que la energía en este ciclo sea menor que en el ciclo precedente. Si el proceso se repite hasta llegar a un valor de α_k menor que uno predefinido, el programa finaliza.
- b) \underline{g}_k se calcula por el método de las diferencias finitas, ya que es más sencillo que emplear el método analítico, en el cual aparecen funciones de polarización /82/. La expresión de gradiente, queda de la forma

$$\underline{g}(\underline{x}_k)_i = (f(\underline{x}_k) / \underline{x}_k)_i \approx (f(\underline{x}_{ki} + d_i) - f(\underline{x}_{ki} - d_i)) / (2d_i) \quad (91)$$

siendo d_i la componente i-ésima del vector \underline{d} , cuyo va-

lor es 0.00002 radios de Bohr, si se trata de distancias, y 0.01° en el caso de ángulos. Con estos valores, se obtienen las componentes del gradiente con errores mínimos de redondeo.

c) La matriz \underline{S}_1 , se hace igual a la matriz identidad pero sustituyendo los elementos diagonales por 0.5 cuando la coordenada a la que corresponden es una longitud ó 2.0 si se trata de un ángulo /80, 83/. Empíricamente, se comprueba que la convergencia con esta elección, es mejor que si tomamos $\underline{S}_1 = \underline{1}$.

La convergencia en el proceso iterativo, se alcanza cuando se dan simultáneamente estas dos condiciones:

- $\alpha_k \underline{S}_k \underline{g}_k = 0.001$
- todas las componentes del gradiente son menores que el valor 0.0005.

Esto asegura que la precisión de la minimización está dentro de 0.0005 radios de Bohr y 0.1° , con la excepción de los ángulos diedros, donde el error es mayor.

Tal como se ha puesto a punto el algoritmo, la optimización se lleva a cabo efectivamente en la subrutina CALCUL, la cual obtiene los valores de la energía y el gradiente en un punto de la subrutina VALUE. Al mismo tiempo, se ha impuesto que el número máximo de iteraciones en el proceso de optimización sea de 50, finalizando el proceso si no converge antes de dicho número. La base de orbitales y el resto de las variables que definen el cálculo en cada punto, se lee una vez al comienzo del proceso, manteniéndose sus valores a través del mismo. Los orbitales, sin embargo, se mueven solidariamente con los núcleos.

La entrada de datos necesaria para la ejecución de un proceso de este tipo, se describe en las fichas de comentario que figuran al comienzo del programa INITIO, por lo que

nos remitimos a las mismas en el Apéndice I.

2.2.2 EL módulo SCAN.

En este módulo, se ha programado el incremento automático de las coordenadas internas de los puntos a lo largo de una dirección que se fija indicando las coordenadas que han de incrementarse y sus valores. Esto se hace mediante la lectura de datos al comienzo de la ejecución del módulo. El algoritmo empleado, sustituye las coordenadas internas en cada punto por las nuevas incrementadas, y procede a su cálculo. De un punto al siguiente, se emplea la matriz de coeficientes final del punto anterior como inicial para el siguiente.

2.2.3 EL módulo POINT.

Su misión es, simplemente, la de leer las coordenadas del punto que ha de calcularse. Las coordenadas se suponen dadas en unidades atómicas y pueden expresarse tanto en forma de coordenadas internas como cartesianas. Inmediatamente, tras la traducción a cartesianas en caso de que la lectura sea en coordenadas internas, transfiere el control al módulo SCF.

2.2.4 EL módulo SCF.

Concebido como una subrutina de gestión de la ejecución del cálculo iterativo, es la zona de programa que presenta una estructura más complicada. Para su gestión, utiliza los valores existentes en ese momento en el vector IWAY, calculado previamente en el módulo RUTA, siendo ésta la única misión del mismo. Según los valores del mismo, se procederá a realizar el cómputo de las integrales, interrumpiéndose el proceso, o proseguirá con la

ejecución de las restantes partes. Como algo a destacar, se indican las diferentes posibilidades de re-entrada que se definen, descritas en las fichas de comentario del programa.

2.2.5 EL módulo INTGR.

Dentro de este módulo, se efectúa el cálculo de todas las integrales necesarias para la construcción de las matrices de los operadores que aparecen en el resto del proceso. Los resultados, como se indicó al principio, se guardan en los periféricos de almacenamiento masivo, en el caso de las integrales monoeléctricas, en el orden canónico, por lo cual no es necesario guardar también sus índices, y en las bielectricas, en el orden en que se calculan, por lo cual se escriben junto con sus índices, según una estructura (I,J,K,L, valor de la integral) para cada integral.

Los orbitales de base, son del tipo GTO de la forma

$$\chi_i = N^{GTO} x^{a_1} y^{a_2} z^{a_3} (CS + CPX + CPY + CPZ) e^{-\alpha_i r^2} \quad (92)$$

donde las variables que aparecen, ya fueron introducidas cuando hablamos de las funciones GTO, excepto los coeficientes CS, CPX, CPY y CPZ que corresponden a los de una forma muy simplificada de contracción, en la que se emplean GTO con el mismo exponente para todas las funciones. La nueva constante de normalización para este tipo de orbital, se calcula en la subrutina NORMLS. A citar, el que se puede hacer uso o no de dicha contracción según desea el usuario. En caso de utilizarse, los coeficientes de la contracción, se leen. Citemos, por último, que sólo se disponen de funciones s y p para el cálculo.

Con respecto a la implementación, el programa es una modificación del paquete de subrutinas PA30 del sistema

POLYATOM, versión 1. Las modificaciones, atañen, fundamentalmente a la forma de gestión de los archivos y al cálculo de los índices de las integrales y de estas. No se han efectuado modificaciones en el grupo de subrutinas que realiza el cálculo matemático, adaptandolas, unicamente, a la doble precisión deseada. Al mismo tiempo, se han mantenido los dos tipos de cálculo de las integrales ya existente en la versión original del POLYATOM, es decir, el cálculo de las mismas empleando las propiedades de simetría, y sin emplear dichas propiedades. Hemos modificado, sin embargo, el algoritmo empleado en el primer caso, basandose el nuevo, en el descrito por Dacre /84/. Salvo éste último, una descripción detallada del formalismo matemático puede encontrarse en el manual del programa /85/ y en el trabajo de Shavitt /86/.

2.2.6 EL MÓDULO ORSEM.

Las ecuaciones de Roothaan, a fin de simplificar considerablemente el proceso de su resolución, se transforman de la base no ortogonal en la que las hemos descrito en los apartados dedicados a ello con anterioridad, a una base ortogonal, mediante el proceso de ortogonalización simétrica de Löwdin /87/. Según el mismo, es posible transformar las ecuaciones

$$\underline{\underline{F}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{E}} \quad (93.a)$$

$$\underline{\underline{R}} \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{E}} \quad (93.b)$$

en unas nuevas transformadas de la forma, respectivamente

$$\underline{\underline{F}}' \underline{\underline{C}}' = \underline{\underline{C}}' \underline{\underline{E}} \quad (94.a)$$

$$\underline{\underline{R}}' \underline{\underline{C}}' = \underline{\underline{C}}' \underline{\underline{E}} \quad (94.b)$$

la primera de las cuales corresponde al caso RHF capas cerradas, mientras que el segundo al formalismo de los

operadores de acoplamiento para capas abiertas. En cada caso, la matriz de coeficientes en la nueva base, se obtiene de diagonalizar las matrices $\underline{\underline{F}}'$ y $\underline{\underline{R}}'$ con una subrutina JACOBI, en nuestro caso. Las matrices transformadas cumplen

$$\underline{\underline{R}}' = \underline{\underline{S}}^{1/2} \cdot \underline{\underline{R}} \cdot \underline{\underline{S}}^{1/2} \quad (95.a)$$

$$\underline{\underline{F}}' = \underline{\underline{S}}^{-1/2} \cdot \underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{S}}^{-1/2} \quad (95.b)$$

$$\underline{\underline{C}}' = \underline{\underline{S}}^{1/2} \cdot \underline{\underline{C}} ; \quad \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}}^{-1/2} \cdot \underline{\underline{C}}' \quad (95.c)$$

donde hemos hecho uso de la hermiticidad de la matriz $\underline{\underline{S}}^{1/2}$ y $\underline{\underline{S}}^{-1/2}$. Ambas matrices, se calculan en el presente módulo y se guardan en un periférico hasta su utilización. El cálculo, se realiza a partir de las fórmulas

$$\underline{\underline{S}}^{1/2} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{D}}^{1/2} \underline{\underline{V}}^\dagger \quad (96.a)$$

$$\underline{\underline{S}}^{-1/2} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{D}}^{-1/2} \underline{\underline{V}}^\dagger \quad (96.b)$$

siendo $\underline{\underline{D}}$ la matriz de valores propios de la de solapamiento y $\underline{\underline{V}}$ su matriz de valores propios asociada. $\underline{\underline{V}}^\dagger$ es la traspuesta conjugada de la matriz $\underline{\underline{V}}$. Todas ellas, cumplen

$$\underline{\underline{S}} \underline{\underline{V}} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{D}} \quad (97.a)$$

$$\underline{\underline{V}} \underline{\underline{V}}^\dagger = \underline{\underline{1}} \quad (97.b)$$

lo que permite escribir la ecuación (97.a) como

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{D}} \underline{\underline{V}}^\dagger \quad (98)$$

de donde se llega, aplicando (97.b) a que

$$\underline{\underline{S}}^n = \underline{\underline{S}} \cdot \begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix} \cdot \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{D}}^n \underline{\underline{V}}^\dagger \quad (99)$$

de donde se deducen las fórmulas (96) sin más que sustituir n por $1/2$ y $-1/2$.

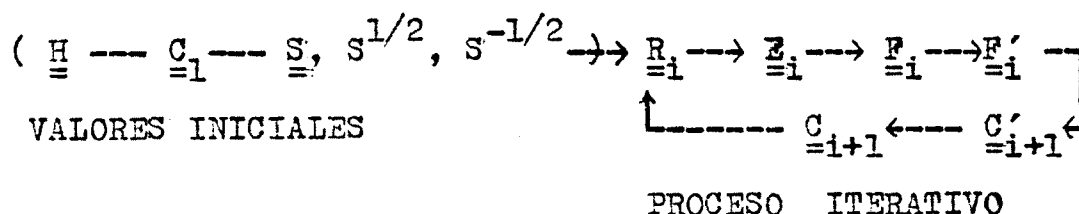
2.2.7 EL MÓDULO SMI.

En este módulo, se obtiene una matriz inicial de coe-

ficientes, bien por diagonalización de la parte monoeléctronica de la matriz de Fock, o por lectura de una definida por el usuario. Dado que la simetría es autoconsistente, en el último caso, conviene que la matriz leída esté adaptada a la simetría de la molécula estudiada.

2.2.8 El módulo CLOSED.

Dentro de este módulo, se lleva a cabo la autoconsistencia para un estado electrónico singlete fundamental con sólo capas cerradas, de acuerdo con el método RHF. El esquema de dicho proceso, se indica en esta gráfica



donde todas las matrices se definieron previamente, excepto \underline{R} que, dentro del módulo CLOSED, tiene el significado de la matriz de densidad.

Como se deduce de la gráfica anterior, en cada ciclo iterativo, cuyo número máximo a realizar define el usuario, se recalcula la matriz \underline{F} dado que la parte bielectrónica de la misma depende de la matriz de coeficientes. Dicho proceso, implica el tratamiento de las aproximadamente m^4 integrales bielectrónicas conforme a un algoritmo que se describirá posteriormente. Este es, con mucho, el paso más engorroso de todo el proceso.

La convergencia del proceso iterativo, se establece cuando se cumplen una de estas tres condiciones, a elegir por el usuario:

- a) La variación de la energía electrónica total de un ciclo al siguiente, es menor que el valor del parámetro EPSENT, definido por el usuario.
- b) La energía de los orbitales ocupados, varía de un ci-

clo al siguiente en una cantidad menor que EPSENO.

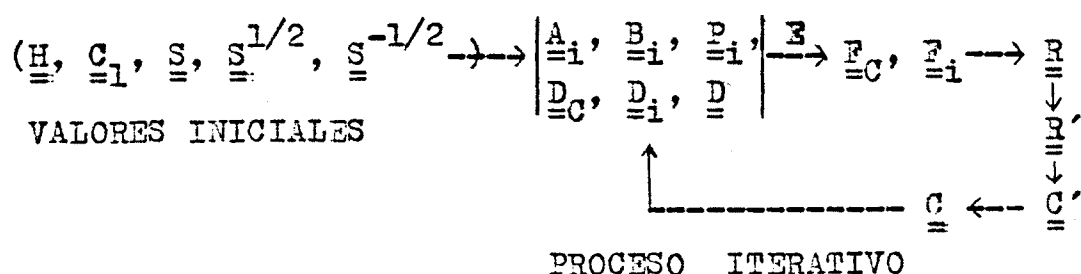
- c) Los elementos de la matriz de densidad, todos ellos, varían en una cantidad menor que EPSCOE, cuyo valor se define previamente.

La calidad y rapidez del proceso iterativo, queda determinada por la elección del criterio y de los valores de los parámetros. Para acelerar dicha convergencia, se ha introducido una subrutina ACEL que pondera el valor de la matriz de densidad de un ciclo al siguiente, de forma que se eviten oscilaciones. Su uso, es optativo. Con respecto a la calidad, en un apartado posterior, se discutirán las cuestiones relacionadas con la misma.

2.2.9 El módulo OPEN.

Es la parte del programa que gestiona el cálculo auto-consistente de un sistema electrónico que presenta una capa cerrada y, como máximo, dos capas abiertas, empleando el formalismo de los operadores de acoplamiento. Se ha restringido el problema a aquellos casos en los que los orbitales de una capa presentan todos la misma ocupación.

El esquema de funcionamiento, es una extensión del que se vió para capas cerradas



donde se han respetado las definiciones de las variables que se vieron en el capítulo II al hablar de los operadores de acoplamiento.

De la observación del esquema superior, se concluye que ahora el proceso se complica por el cálculo de una matriz de Fock por capa, más una matriz de proyección por

capa, y un operador de acoplamiento que representa la utilización de una complicada manipulación matricial con las anteriores matrices. Por todo ello, el proceso iterativo será bastante más lento que en el caso de capas cerradas, por lo que es más importante el tener algoritmos eficientes para la realización de cada paso.

Los criterios de convergencia empleados, son los mismos y con las mismas propiedades que en el caso de las capas cerradas, por lo cual no incidiremos nuevamente aquí en los mismos hechos.

2.2.10 Subrutinas de cálculo matricial.

Aunque dichas subrutinas no forman parte de ningún módulo específico, determinan de una forma fundamental los cálculos y, fundamentalmente, su rapidez, por lo cual, se procede a enumerarlas seguidamente, junto con la función que ejercen:

COPY.- Es la subrutina que se utiliza para transformar una matriz cuadrada y simétrica, en un vector en el que sólo almacenamos los elementos del triángulo inferior. La misma subrutina, puede utilizarse para la transformación inversa, dependiendo del parámetro que se emplee en su llamada.

DWRVEC.- Se emplea para leer y escribir vectores de los periféricos de almacenamiento masivo.

DWRMAT.- Realiza la misma función que la subrutina DWRVEC para el caso de matrices.

INPUT.- Lectura de una matriz en fichas, según bloques de columnas.

OUTPUT.- Escritura por bloques de una matriz sobre el papel.

EIGEND.- Se encarga de la diagonalización de matrices por el procedimiento de Jacobi. Como resultado, se obtiene la matriz de valores propios ordenada, y la

de vectores propios, en el mismo orden y por columnas. Se pierde la matriz a diagonalizar.

MMULD.- Cálculo de $\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{B}}$.

MMULT.- Cálculo de $\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{C}}$.

SUM.- Suma de dos matrices $\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{A}} + \underline{\underline{B}}$.

TRAZA.- Obtención de la traza de un producto de dos matrices.

2.3 Descripción de los archivos usados.

Dentro del programa, como ya se ha indicado, se emplearon 26 archivos de acceso secuencial, cuyo número y variables que contiene se indican en las fichas de comentario al comienzo del programa. Por todo ello, sólo indicaremos aquí algunas cuestiones técnicas de interés.

En primer lugar, resaltar que el número relativamente elevado de archivos que tenemos, se debe a que se ha preferido declarar un archivo para cada variable y posteriormente compactarlos físicamente sobre un mismo disco utilizando las propiedades del sistema, en lugar de hacer una asignación física de las pistas dentro del programa. Con ello, se evita la dependencia del sistema dentro del programa y se traslada a las fichas de control.

Por último, sólo indicar que se ha utilizado en muchos casos el modo formateado de los archivos, por problemas de lectura que en algunos casos se planteaban con el sistema 38S del FACOM 230. En otros sistemas, puede evitarse el tiempo de traducción perdido.

2.4 Segmentación.

Para un programa de las dimensiones del actual, la segmentación es un hecho obligado si no queremos bloquear el ordenador. En nuestro caso, además, era imposible ejecu-

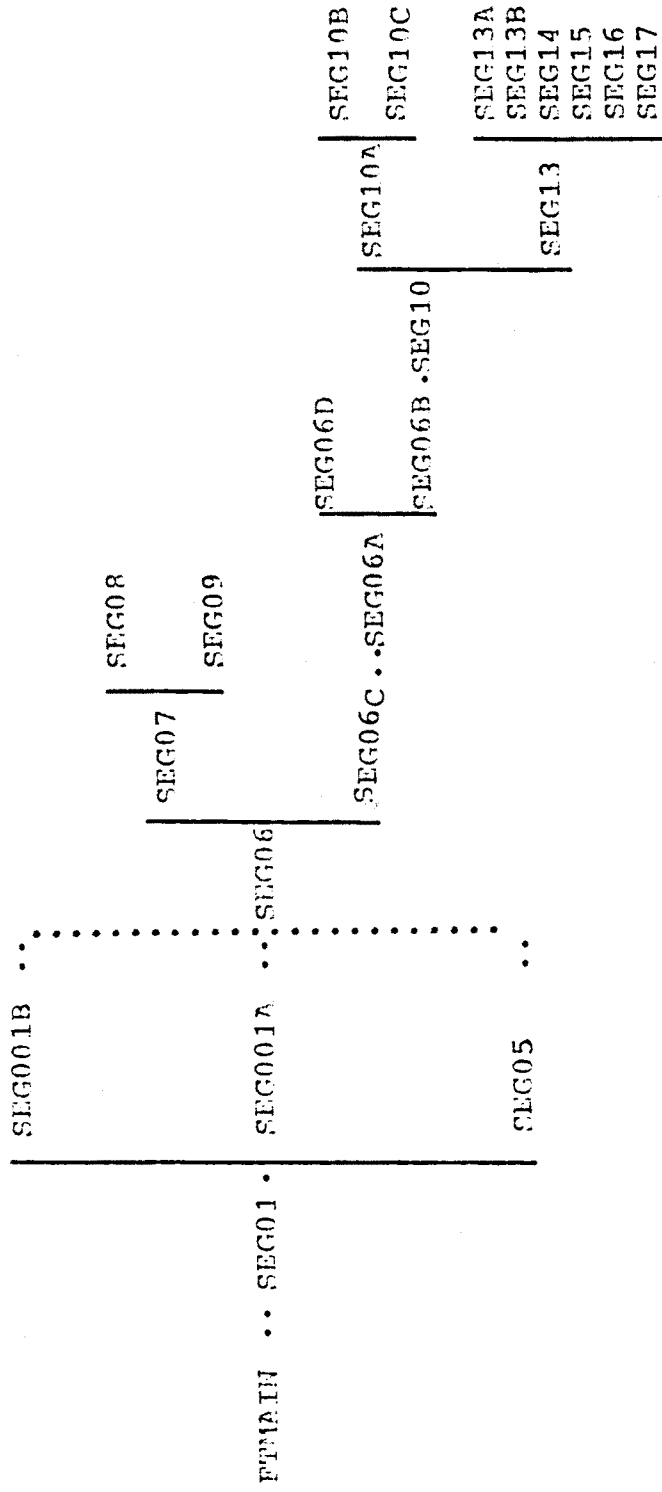


FIGURA III.3 .- Esquema de la segmentación.

TABLA DE LA COMPOSICION DE LOS SEGMENTOS.

| <u>Nombre</u> | <u>Subrutinas componentes</u> |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| FTMAIN | FTMAIN |
| SEG01 | INPUT, OUTPUT, PUTA, COORIN, PRINTZ |
| SEG001B | BUILDZ, VEC, VPROD, SCAN, SCAIN, ZSCALE |
| SEG001A | MS, MULTRC, OPTIMU, OPTMO, SMSL, VALUE, GRAD |
| SEG05 | POINT |
| SEG06 | SCF, DWRMAT, DWRVEC |
| SEG06C | STOP1, REINI1 |
| SEG07 | INTEGR, BIEEND, DWPT, FMCH, GINTS, HFORM, ININTG, MINTS, NORMLS, NOSYM, ORDER4, SHFTCS, STVIND, SYM, TINTS, VINTS |
| SEG06A | INSCF, SUM, TRAZA, COPY, EIGEND, MMULD |
| SEG08 | CFSG, CFST, CFGV, ELFNG, ELFNT, ELFNV, GSGINT, GSTINT, GSVINT, INTWRT, ROTC, ROTMAT, SUMG, SUMT, SUMV |
| SEG09 | CFS2L, ELFN2L, GSMINT, INTWR2, P4, RHAT1, ROTCS1, SUM2L |
| SEG06B | CINI, ORSIM, SNFORM |
| SEG06D | DISTAN, ENEREP, EREPT, INTNUC |
| SEG10 | MMULT, STOP2, REINI2, ACEL, CDIAG, CRITER, RESUL |
| SEG10A | CLOSED |
| SEG13 | OPEN, INORHF |
| SEG10B | ENERGY, PMAT, PRINTC |
| SEG10C | FFORMC, CGFORM |
| SEG13A | ALFBET, DENMAT, MATAUX |
| SEG13B | PRINTO, OENERG |

.../...

| | |
|-------|-----------------------------|
| SEG14 | FFORMO, OGFORM |
| SEG15 | ODIAG |
| SEG16 | RTFORM, ROFORM, TFORM |
| SEG17 | PICLO, PIOP1, PIOP2, FDIFER |

TABLA III.1.- Composición de los segmentos.

tar el programa con una memoria tan pequeña sin hacer uso de la misma.

Para el esquema de segmentación que hemos empleado, se ha intentado usar las unidades naturales que constituyen los módulos. Sólo cuando cada módulo era excesivamente grande, se ha procedido a su partición en varios segmentos. De esta forma, la relación entre los segmentos, se indica en la Figura III.3, es muy semejante a la organización que se vió en la Figura III.2. En la Tabla III.1 se indica la composición de los segmentos. Resaltar el que se ha intentado que las subrutinas OGFORM, TFORM y MMULT estuvieran en segmentos terminales para ocupar el mínimo de memoria.

3 Precisión de los cálculos.

La cuestión de la precisión de los cálculos, es de particular importancia en un proceso iterativo como el que se ha programado, fundamentalmente por problemas de convergencia relacionados con la elección de los umbrales de convergencia, tal como fué sugerido por Roothaan y Bagus en sus estudios sobre el tema /88/, cuya descripción se sigue.

De una manera usual, se elige como umbral un número del orden de 10^{-N} , siendo N un número natural. Una vez se ha satisfecho la convergencia, se puede asegurar que a partir de allí los valores de las sucesivas iteraciones tienen, al menos, N cifras significativas, no debiéndose confundir este hecho con el de que el error absoluto sea menor o igual a 10^{-N} . El valor del mismo, será, en general, menor, mientras que el relativo es del mismo orden, es decir, 10^{-N} . El error absoluto de la serie, puede calcularse, supuesto que la serie es convergente, a partir de la

ecuación /89/

$$E_{\text{abs}} \leq (|x_n - x_{n-1}|) / (|x_{n-1} - x_{n-2}| - |x_n - x_{n-1}|) \quad (100)$$

donde x_n es el valor en la iteración n en la que interrumpimos el proceso. Se ha indicado por $|a|$ el valor absoluto de a . El mantenimiento de un mismo umbral para todos los cálculos, permite asegurar que los errores relativos son los mismos.

Dado que dentro de cada proceso iterativo se realiza la diagonalización de la matriz de Fock, utilizándose el resultado de la diagonalización en el ciclo siguiente, los errores existentes dentro de la diagonalización se propagan a todo el proceso iterativo. Dicho error, ha de mantenerse dentro de unos límites que no representen problemas para la precisión global, que podrían manifestarse en dificultades para la convergencia del mismo. Puesto que el proceso de diagonalización es, también, un proceso iterativo, el error que se genera en el mismo se calcula de acuerdo con las reglas ya establecidas. Por este motivo, imponiendo un umbral para la diagonalización menor sustancialmente al impuesto para la convergencia global, nos asegura la ausencia de problemas a causa de la propagación del error. Así, dos valores para dichos umbrales serían 10^{-9} para el problema de diagonalización y 10^{-5} para el global.

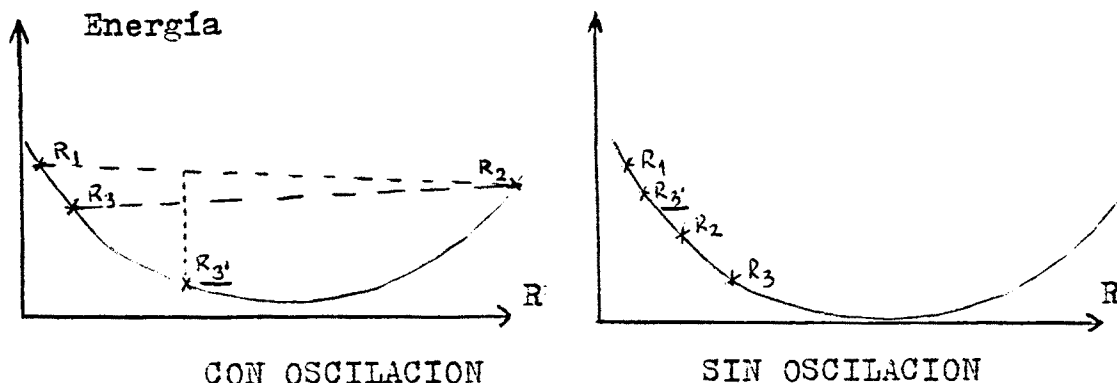
4 Aceleración de la convergencia.

Como se indicó al hablar de los módulos CLOSED y OPEN, el programa, de una forma optativa, va provisto de un algoritmo de aceleración de la convergencia, pensado, fundamentalmente para aquellos casos en los que se producen oscilaciones en el proceso iterativo. Dicho algoritmo, se

conoce con el nombre de "damping", y se aplica a las matrices de densidad de los dos ciclos iterativos previos, conforme a la siguiente expresión

$$\underline{R}_{n+2} = a \cdot \underline{R}_{n+1} + b \cdot \underline{R}_n ; a + b = 1 \quad (101)$$

donde a y b son dos parámetros que se definen previamente con la condición expresada arriba. El comportamiento de la energía en este algoritmo, se expresa en la siguiente figura para el caso en que existiese oscilación previa y cuando la misma no existía. Se indica en ambos casos por un número sin prima el comportamiento normal, y con uno con prima el que se produce al aplicar el algoritmo.



Para finalizar, señalemos que además de este algoritmo, existen otros más eficientes que no se han implementado por problemas de memoria. Por su importancia entre los mismos, citemos el de aceleración de Aitken /88/, y el de los operadores de desplazamiento /11/.

5 Cálculo de la parte bielectrónica del operador de Fock.

La parte más larga y compleja del proceso autoconsistente, sin lugar a dudas, es el tratamiento de las integrales bielectrónicas para la formación de la parte asociada a las mismas del operador de Fock en forma matricial. En cada iteración han de procesarse del orden de m^4 integrales, lo que para una base de 30 orbitales significa que el número de integrales es aproximadamente de

810 000, lo que si se necesitan 10 ciclos iterativos hasta la convergencia, implica tratar 8 100 000 integrales, en conjunto. Ante un número tan importante, se comprende que la eficiencia del algoritmo es un factor importante. En general, buscaremos algoritmos que reduzcan al mínimo las integrales y las manipulaciones que con las mismas deben efectuarse. Lo primero, se logra bien por contracción de las integrales o por eliminación de las que son menores que un valor predefinido. Lo segundo, por el establecimiento de un esquema adecuado. Se trata, en todo caso, de calcular los elementos de matriz siguientes

$$\underline{G}_{C,pq} = \sum_{r,s}^m (\underline{D}_{C,sr} + 0.5 \underline{D}_{0,sr}) (2(pq/rs) - (pr/sq)) \quad (102)$$

y

$$\begin{aligned} \underline{G}_{0,pq} = & \sum_{r,s}^m (\underline{D}_{C,sr} (2(pq/rs) - (ps/qr)) + \\ & + \sum_{r,s}^m (\underline{A}_{0,sr} (pq/rs) - \underline{B}_{0,sr} (ps/qr)) \end{aligned} \quad (103)$$

donde la definición de las integrales bielectrónicas según sus índices, se realiza según el mismo convenio ya establecido en la ecuación (69.c). Cuando se trata de capas cerradas, la matriz \underline{G} se calcula a partir de la fórmula (102) pero donde \underline{D}_0 , la matriz de densidad de las capas abiertas, es cero. El algoritmo para el cálculo de todas ellas, se ve que es el mismo, por lo que nos referiremos en las fórmulas al caso más sencillo, que es el de las capas cerradas.

Dos son los tipos de algoritmos que se pueden idear para este problema:

- a) Algoritmo de cálculo secuencial de los elementos de \underline{G} .- Con este tipo, se desarrollan literalmente las fórmulas (102) y (103), calculando primero el elemento $\underline{G}_{1,1}$, luego el $\underline{G}_{1,2}$ y así sucesivamente. El incon-

veniente esencial del mismo es que ha de tratarse todo el fichero de las integrales bielectrónicas para cada elemento de la matriz. Si hacemos uso de la simetría en los índices de los mismos, ésto representa multiplicar por 465 el número 8 100 000 que había sido calculado para el problema de una base de 30 orbitales. Evidentemente, el costo en tiempo de CPU es muy elevado, aunque la programación es muy sencilla.

- b) Algoritmo de cálculo simultaneo de los elementos de \underline{G} .- Representa un paso en la resolución de los problemas reseñados para el algoritmo anterior. Con éste, sólo se procesan una vez las integrales en cada iteración, lo cual representa rebajar por 465 el factor de tiempo para el mismo problema. Esto se logra, procesando secuencialmente las integrales, de forma que se suma para cada una la contribución que establece a cada uno de los elementos de la matriz \underline{G} . Para ello, se han de conocer cuales son dichas contribuciones, y establecer una clasificación de las integrales de acuerdo con las mismas. Esto determina programas de estructura bastante complicada.

El algoritmo elegido para su programación, es el segundo a causa del factor tiempo. Una vez esa elección ha sido efectuada, en los siguientes apartados, se describe como se llegó al establecimiento de las fórmulas matemáticas que lo integran.

5.1 Clasificación de las integrales.

En este apartado, se describe como se clasificaron las integrales según su comportamiento con respecto a la participación en la matriz \underline{G} . Para ello, procedimos, en primer lugar, a establecer una equivalencia por las propiedades de hermiticidad que posee el operador de Fock. De

| | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| (AA/AA) | (AA/AB) | (AA/AC) | (AA/AD) | (AA/BA) | (AA/BB) | (AA/BC) | (AA/BD) |
| (AA/CA) | (AA/CB) | (AA/CC) | (AA/CD) | (AA/DA) | (AA/DB) | (AA/DC) | (AA/DD) |
| (AB/AA) | (AB/AB) | (AB/AC) | (AB/AD) | (AB/BA) | (AB/BB) | (AB/BC) | (AB/BD) |
| (AB/CA) | (AB/CB) | (AB/CC) | (AB/CD) | (AB/DA) | (AB/DB) | (AB/DC) | (AB/DD) |
| (AC/AA) | (AC/AB) | (AC/AC) | (AC/AD) | (AC/BA) | (AC/BB) | (AC/BC) | (AC/BD) |
| (AC/CA) | (AC/CB) | (AC/CC) | (AC/CD) | (AC/DA) | (AC/DB) | (AC/DC) | (AC/DD) |
| (AD/AA) | (AD/AB) | (AD/AC) | (AD/AD) | (AD/BA) | (AD/BB) | (AD/BC) | (AD/BD) |
| (AD/CA) | (AD/CB) | (AD/CC) | (AD/CD) | (AD/DA) | (AD/DB) | (AD/DC) | (AD/DD) |
| (BA/AA) | (BA/AB) | (BA/AC) | (BA/AD) | (BA/BA) | (BA/BB) | (BA/BC) | (BA/BD) |
| (BA/CA) | (BA/CB) | (BA/CC) | (BA/CD) | (BA/DA) | (BA/DB) | (BA/DC) | (BA/DD) |
| (BB/AA) | (BB/AB) | (BB/AC) | (BB/AD) | (BB/BA) | (BB/BB) | (BB/BC) | (BB/BD) |
| (BB/CA) | (BB/CB) | (BB/CC) | (BB/CD) | (BB/DA) | (BB/DB) | (BB/DC) | (BB/DD) |
| (BC/AA) | (BC/AB) | (BC/AC) | (BC/AD) | (BC/BA) | (BC/BB) | (BC/BC) | (BC/BD) |
| (BC/CA) | (BC/CB) | (BC/CC) | (BC/CD) | (BC/DA) | (BC/DB) | (BC/DC) | (BC/DD) |
| (BD/AA) | (BD/AB) | (BD/AC) | (BD/AD) | (BD/BA) | (BD/BB) | (BD/BC) | (BD/BD) |
| (BD/CA) | (BD/CB) | (BD/CC) | (BD/CD) | (BD/DA) | (BD/DB) | (BD/DC) | (BD/DD) |
| (CA/AA) | (CA/AB) | (CA/AC) | (CA/AD) | (CA/BA) | (CA/BB) | (CA/BC) | (CA/BD) |
| (CA/CA) | (CA/CB) | (CA/CC) | (CA/CD) | (CA/DA) | (CA/DB) | (CA/DC) | (CA/DD) |
| (CB/AA) | (CB/AB) | (CB/AC) | (CB/AD) | (CB/BA) | (CB/BB) | (CB/BC) | (CB/BD) |
| (CB/CA) | (CB/CB) | (CB/CC) | (CB/CD) | (CB/DA) | (CB/DB) | (CB/DC) | (CB/DD) |
| (CD/AA) | (CD/AB) | (CD/AC) | (CD/AD) | (CD/BA) | (CD/BB) | (CD/BC) | (CD/BD) |
| (CD/CA) | (CD/CB) | (CD/CC) | (CD/CD) | (CD/DA) | (CD/DB) | (CD/DC) | (CD/DD) |
| (DA/AA) | (DA/AB) | (DA/AC) | (DA/AD) | (DA/BA) | (DA/BB) | (DA/BC) | (DA/BD) |
| (DA/CA) | (DA/CB) | (DA/CC) | (DA/CD) | (DA/DA) | (DA/DB) | (DA/DC) | (DA/DD) |
| (DB/AA) | (DB/AB) | (DB/AC) | (DB/AD) | (DB/BA) | (DB/BB) | (DB/BC) | (DB/BD) |
| (DB/CA) | (DB/CB) | (DB/CC) | (DB/CD) | (DB/DA) | (DB/DB) | (DB/DC) | (DB/DD) |
| (DC/AA) | (DC/AB) | (DC/AC) | (DC/AD) | (DC/BA) | (DC/BB) | (DC/BC) | (DC/BD) |
| (DC/CA) | (DC/CB) | (DC/CC) | (DC/CD) | (DC/DA) | (DC/DB) | (DC/DC) | (DC/DD) |
| (DD/AA) | (DD/AB) | (DD/AC) | (DD/AD) | (DD/BA) | (DD/BB) | (DD/BC) | (DD/BD) |
| (DD/CA) | (DD/CB) | (DD/CC) | (DD/CD) | (DD/DA) | (DD/DB) | (DD/DC) | (DD/DD) |

TABLA III.2.-Lista de los índices (i_i/k_l) que se obtienen cuando i, j, k y l , son cuatro índices que pueden tomar los valores A, B, C o D ($A \neq B \neq C \neq D$).

| | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| (AA/AA) | (BA/AA) | (EA/BA) | (BB/AA) | (BB/BA) | (BB/BB) | (CA/AA) | (CA/BA) |
| (CA/BB) | (CA/CA) | (CB/AA) | (CB/BA) | (CB/BB) | (CB/CA) | (CB/CB) | (CC/AA) |
| (CC/BA) | (CC/BB) | (CC/CA) | (CC/CB) | (CC/CC) | (DA/AA) | (DA/BA) | (DA/BB) |
| (DA/CA) | (DA/CB) | (DA/CC) | (DA/DA) | (DB/AA) | (DB/BA) | (DB/BB) | (DB/CA) |
| (DB/CB) | (DB/CC) | (DB/DA) | (DB/DB) | (DC/AA) | (DC/BA) | (DC/BB) | (DC/CA) |
| (DC/CB) | (DC/CC) | (DC/DA) | (DC/DB) | (DC/DC) | (DD/AA) | (DD/BA) | (DD/BB) |
| (DD/CA) | (DD/CB) | (DD/CC) | (DD/DA) | (DD/DB) | (DD/DC) | (DD/DD) | |

TOTAL: 55 INTEGRALES

TABLA III.3.-Lista de las integrales (ij/kl) no equivalentes, si los indices i, j, k y l, toman los valores A, B, C o D (A≠B≠C≠D), A B C D.

| GRUPO | ELEMENTO REPRESENTANTE | ELEMENTOS EQUIVALENTES | OTROS ELEMENTOS REPRESENTANTES DEL MISMO GRUPO |
|-------|------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1 | (AA/AA) | | (BB/BB) (CC/CC) (DD/DD) |
| 2 | (BA/AA) | (AB/AA) (AA/AB) (AA/BA) | (CA/AA) (CB/BB) (DA/AA) (DB/BB) (DC/CC) |
| 3 | (BA/BA) | (BA/AB) (AB/BA) (AB/AB) | (CA/CA) (CB/CB) (DA/DA) (DB/DB) (DC/DC) |
| 4 | (BB/AA) | (AA/BB) | (CC/DA) (CC/BB) (DD/AA) (DD/BB) (DD/CC) |
| 5 | (BB/BA) | (BB/AB) (BA/BB) (AB/BB) | (CC/CA) (CC/CB) (DD/DA) (DD/DB) (DD/DC) |
| 6 | (CA/BA) | (CA/AB) (AC/BA) (AC/AB) (BA/CA) (BA/AC) (AB/CA) (AB/AC) | (DA/BA) (DA/CA) (DB/CB) |
| 7 | (CA/BB) | (AC/BB) (BB/AC) (BB/CA) | (DA/BB) (DA/CC) (DB/CC) |
| 8 | (CB/AA) | (BC/AA) (AA/CB) (AA/BC) | (DE/AA) (DC/AA) (DC/BB) |
| 9 | (CB/BA) | (CB/AB) (BC/BA) (BC/AB) (BA/CB) (BA/BC) (AB/CB) (AB/BC) | (DB/BA) (DC/CA) (DC/CB) |
| 10 | (CB/CA) | (CB/AC) (BC/CA) (BC/AC) (CA/CB) (CA/BC) (AC/CB) (AC/BC) | (DB/DA) (DC/DA) (DC/DB) |
| 11 | (CC/BA) | (CC/AB) (BA/CC) (AB/CC) | (DD/BA) (DD/CA) (DD/CB) |
| 12 | (DA/CB) | (DA/BC) (AD/CB) (AD/BC) (CB/DA) (CB/AD) (BC/DA) (BC/AD) | |

.../...

.../...

| | | | | |
|----|---------|---------|---------|---------|
| 13 | (DB/CA) | (DB/AC) | (BD/CA) | (BD/AC) |
| | | (CA/DB) | (CA/BD) | (AC/DB) |
| | | (AC/BD) | | |
| 14 | (DC/BA) | (DC/AB) | (CD/BA) | (CD/AB) |
| | | (BA/DC) | (BA/CD) | (AB/DC) |
| | | (AB/CD) | | |

TABLA III.4.-Lista de las integrales (ij/kl) por grupos, donde i, j, k y l, toman los valores A, B, C o D ($A \neq B \neq C \neq D$), A B C D. Dentro de cada grupo, se listan (col. 2 y 4) las integrales no equivalentes que pertenecen al mismo, y, para una de estas integrales, las equivalentes distintas.

| TIPO | INTEGRAL (a) | INTEGRAL DE CANJE ASOCIADA | VECES |
|------|--------------|-------------------------------|-------|
| 1 | (AA/AA) | (AA/AA) | 2 |
| 2 | (BA/AA) | (BA/AA) | 2 |
| | (AB/AA) * | (AA/AB) * | 1 |
| | (AA/AB) | (AB/AA) | 1 |
| | (AA/BA) | (AA/BA) | 2 |
| 3 | (BA/BA) | (BA/BA) | 2 |
| | (BA/AB) | (BB/AA) | 2 |
| | (AB/BA) * | (AA/BB) * | 1 |
| | (AB/AB) * | (AB/AB) * | 0 |
| 4 | (BB/AA) | (BA/AB) | 2 |
| | (AA/BB) | (AB/BA) | 1 |
| 5 | (BB/BA) | (BA/BB) | 2 |
| | (BB/AB) | (BB/AB) | 2 |
| | (BA/BB) | (BB/BA) | 2 |
| | (AB/BB) * | (AB/BB) * | 0 |
| 6 | (CA/BA) | (CA/BA) | 2 |
| | (CA/AB) | (CB/AA) | 2 |
| | (AC/BA) * | (AA/BC) * | 1 |
| | (AC/AB) * | (AB/AC) * | 0 |
| | (BA/CA) | (BA/CA) | 2 |
| | (BA/AC) | (BC/AA) | 1 |
| | (AB/CA) * | (AA/CE) * | 1 |
| | (AB/AC) * | (AC/AB) * | 0 |
| 7 | (CA/BB) | (CB/BA) | 2 |
| | (AC/BB) * | (AB/BC) * | 0 |
| | (BB/AC) | (BC/AB) | 1 |
| | (BB/CA) | (BA/CD) | 2 |
| 8 | (CB/AA) | (CA/AB) | 2 |
| | (BC/AA) * | (BA/AC) * | 1 |
| | (AA/CB) | (AB/CA) | 1 |
| | (AA/BC) | (AC/BA) | 1 |
| 9 | (CB/BA) | (CA/BB) | 2 |
| | (CB/AB) | (CB/AB) | 2 |
| | (BC/BA) * | (BA/BC) * | 1 |
| | (BC/AB) * | (BB/AC) * | 1 |
| | (BA/CB) | (BB/CA) | 2 |
| | (BA/BC) | (BC/BA) | 1 |
| | (AB/CB) * | (AB/CB) * | 0 |
| | (AB/BC) * | (AC/BB) * | 0 |
| 10 | (CB/CA) | (CA/CB) | 2 |
| | (CB/AC) | (CC/AB) | 2 |
| | (BC/CA) * | (BA/CC) * | 1 |
| | (BC/AC) * | (BC/AC) * | 0 |
| | (CA/CB) | (CB/CA) | 2 |
| | (CA/BC) | (CC/BA) | 2 |
| | (AC/CB) * | (AB/CC) * | 0 |
| | (AC/BC) * | (AC/BC) * | 0 |

.../...

.../...

| | | | |
|----|-----------|-----------|---|
| 11 | (CC/BA) | (CA/BC) | 2 |
| | (CC/AB) | (CB/AC) | 2 |
| | (BA/CC) | (BC/CA) | 1 |
| | (AB/CC) * | (AC/CB) * | 0 |
| 12 | (DA/CB) | (DB/CA) | 2 |
| | (DA/BC) | (DC/BA) | 2 |
| | (AD/CB) * | (AB/CD) * | 0 |
| | (AD/BC) * | (AC/BB) * | 0 |
| | (CB/DA) | (CA/DB) | 2 |
| | (CB/AD) | (CD/AB) | 1 |
| | (BC/DA) * | (BA/DC) * | 1 |
| | (BC/AD) * | (BD/AC) * | 0 |
| 13 | (DB/CA) | (DA/CB) | 2 |
| | (DB/AC) | (DC/AB) | 1 |
| | (BD/CA) * | (BA/CD) * | 1 |
| | (BD/AC) * | (BC/AD) * | 0 |
| | (CA/DB) | (CB/DA) | 2 |
| | (CA/BD) | (CD/BA) | 1 |
| | (AC/DB) * | (AB/DC) * | 0 |
| | (AC/BD) * | (AD/BC) * | 0 |
| 14 | (DC/BA) | (DA/BC) | 2 |
| | (DC/AB) | (DB/AC) | 2 |
| | (CD/BA) * | (CA/BD) * | 1 |
| | (CD/AB) * | (CB/AD) * | 1 |
| | (BA/DC) | (BC/DA) | 1 |
| | (BA/CD) | (BD/CA) | 1 |
| | (AB/DC) * | (AC/DB) * | 0 |
| | (AB/CD) * | (AD/CB) * | 0 |

TABLA III.5.- Integrales (ij/kl) , $i, j, k, y l$ tomando los valores A, B, C o D (A B C D), de los grupos, que no aparecen (las señaladas con *) y que aparecen al calcular G_{ij} , $i \neq j$. En la primera columna, se describe la clase de equivalencia, en la segunda, un elemento de la clase y todos sus equivalentes, en la tercera, las integrales de canje asociadas a las anteriores y, en la cuarta, el numero total de veces en que aparece la integral considerada en la columna 2, ya sea como integral de Coulomb o de canje.

acuerdo con las mismas, las integrales cumplen

$$\begin{aligned}
 (ij/kl) &= (ij/lk) \\
 &= (ji/kl) = (ji/lk) \\
 &= (kl/ij) = (lk/ij) \\
 &= (lk/ji)
 \end{aligned}
 \tag{104}$$

A consecuencia de estas igualdades, sólo es necesario calcular explícitamente las integrales cuyos índices cumplan

- a) $i \geq j$
- b) $k \geq l$
- c) $ij \geq kl$

Si representamos en una tabla todas las integrales que pueden formarse con cuatro índices A, B, C y D, Tabla III.2, se obtienen 256. La aplicación de las equivalencias entre los índices arriba expuestas, reduce el número de las mismas que deben calcularse explícitamente y, por lo tanto, tratarse también explícitamente, a 55, las cuales se representan en la Tabla III.3. A su vez, estas 55 integrales, pueden agruparse por grupos en los que los índices presenten las mismas desigualdades numéricas entre ellos, caso de las integrales (AA/AA) y (BB/BB), por ejemplo. En la Tabla III.4, se representan estos grupos. En este punto, tenemos una clasificación general de las integrales distintas que pueden aparecer, que puede utilizarse como punto de partida para estudiar su participación a los elementos de la matriz \underline{G} .

5.2 Algoritmo de generación de la matriz.

Para estudiar el algoritmo de generación de los elementos matriciales de \underline{G} , en primer lugar, se ha procedido a comprobar cuales de las 55 integrales reseñadas aparecen en la fórmula (102) para los índices matriciales i, j siendo $i \geq j$ y de valores A, B, C ó D. Para ello, se comien-

CONTRIBUCION DE LAS INTEGRALES A LA MATRIZ G

| Tipo | Contribución |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (AA/AA) | $G_{ii} = G_{ii} + R_{ii} \cdot \text{VALOR}$ |
| (AA/AB) | $G_{ii} = G_{ii} + 2 \cdot R_{il} \cdot \text{VALOR}$ $G_{il} = G_{il} + R_{ii} \cdot \text{VALOR}$ |
| (AA/BB) | $G_{ii} = G_{ii} + 2 \cdot R_{kk} \cdot \text{VALOR}$ $G_{ik} = G_{ik} - R_{ik} \cdot \text{VALOR}$ $G_{kk} = G_{kk} + 2 \cdot R_{ii} \cdot \text{VALOR}$ |
| (AA/BC) | $G_{ii} = G_{ii} + 4 \cdot R_{kl} \cdot \text{VALOR}$ $G_{ik} = G_{ik} - R_{il} \cdot \text{VALOR}$ $G_{il} = G_{il} - R_{ik} \cdot \text{VALOR}$ $G_{kl} = G_{kl} + 2 \cdot R_{ii} \cdot \text{VALOR}$ |
| (BA/BA) | $G_{ii} = G_{ii} - R_{jj} \cdot \text{VALOR}$ $G_{ij} = G_{ij} + 3 \cdot R_{ij} \cdot \text{VALOR}$ $G_{jj} = G_{jj} - R_{ii} \cdot \text{VALOR}$ |
| (BA/BC) | $G_{ii} = G_{ii} - 2 \cdot R_{jl} \cdot \text{VALOR}$ $G_{ij} = G_{ij} + 3 \cdot R_{il} \cdot \text{VALOR}$ $G_{il} = G_{il} + 3 \cdot R_{ij} \cdot \text{VALOR}$ $G_{jl} = G_{jl} - R_{ii} \cdot \text{VALOR}$ |
| (BA/AA) | $G_{ij} = G_{ij} + R_{jj} \cdot \text{VALOR}$ $G_{jj} = G_{jj} + 2 \cdot R_{ij} \cdot \text{VALOR}$ |
| (BA/AC) | $G_{ij} = G_{ij} + 3 \cdot R_{jl} \cdot \text{VALOR}$ $G_{il} = G_{il} - R_{jj} \cdot \text{VALOR}$ $G_{jj} = G_{jj} - 2 \cdot R_{il} \cdot \text{VALOR}$ $G_{jl} = G_{jl} + 3 \cdot R_{ij} \cdot \text{VALOR}$ |
| (AE/CB) | $G_{ij} = G_{ij} + 3 \cdot R_{jk} \cdot \text{VALOR}$ $G_{ik} = G_{ik} - R_{jj} \cdot \text{VALOR}$ $G_{jj} = G_{jj} - 2 \cdot R_{ik} \cdot \text{VALOR}$ $G_{kj} = G_{kj} + 3 \cdot R_{ij} \cdot \text{VALOR}$ |

.../...

... / ...

| | |
|---------------|-------------------------------------------------------|
| (AB/CC) | $G_{ij} = G_{ij} + 2 \cdot R_{kk} \cdot \text{VALOR}$ |
| | $G_{ik} = G_{ik} - R_{jk} \cdot \text{VALOR}$ |
| | $G_{kk} = G_{kk} + 4 \cdot R_{ij} \cdot \text{VALOR}$ |
| si $B \geq C$ | $G_{kj} = G_{kj} - R_{ki} \cdot \text{VALOR}$ |
| si $B < C$ | $G_{jk} = G_{jk} - R_{ik} \cdot \text{VALOR}$ |
| (AB/CD) | $G_{ij} = G_{ij} + 4 \cdot R_{kl} \cdot \text{VALOR}$ |
| | $G_{ik} = G_{ik} - R_{jl} \cdot \text{VALOR}$ |
| | $G_{il} = G_{il} - R_{jk} \cdot \text{VALOR}$ |
| | $G_{kl} = G_{kl} + 4 \cdot R_{ij} \cdot \text{VALOR}$ |
| si $B \geq C$ | $G_{kj} = G_{kj} - R_{li} \cdot \text{VALOR}$ |
| si $B < C$ | $G_{jk} = G_{jk} - R_{il} \cdot \text{VALOR}$ |
| si $B \geq D$ | $G_{lj} = G_{lj} - R_{ki} \cdot \text{VALOR}$ |
| si $B < D$ | $G_{jl} = G_{jl} - R_{ik} \cdot \text{VALOR}$ |

TABLA III.6.- Contribución de las integrales bielectrónicas a la matriz de la parte bielectrónica del operador de Fock. G_{ij} es el elemento (i,j) de la matriz de densidad y VALOR es el valor de la integral (ij/kl) . Las contribuciones se han clasificado según el tipo de integral que se describe mediante los índices A, B, C y D. Se supone siempre que $i \geq j$, $k \geq l$ y que $ij \geq kl$.

za estudiando que integrales aparecen en la parte de intercambio y cuales en la de repulsión, lo que se reseña en la Tabla III.5, donde con un asterisco se han marcado aquellas que no aparecen.

Establecido dicho comportamiento, el razonamiento para el cálculo del algoritmo es el siguiente:

- Para cada elemento (p,q) de la matriz \underline{G} , las integrales que contribuyen son las del tipo (pq/rs) , donde r y s pueden tomar todos los valores, y sus correspondientes integrales de canje, (pr/sq) .
- De todas las integrales que aparecen, únicamente hay 55 diferentes en el comportamiento de los índices, que son las que calculamos y guardamos en el archivo.
- Las 55 integrales distintas según los índices, pueden agruparse en 14 distintos grupos de índices, cuyo comportamiento queda representado por el de un único elemento representante.
- Reducidos a estudiar sólo las 14 integrales representantes de cada grupo y sus equivalentes, se procede a observar cuando aparece cada una de ellas y con que índice de las matrices de densidad.

Como resultado, se llega a establecer para cada tipo de integral, cual es el elemento de la matriz de densidad y por qué coeficiente va multiplicado el mismo. La serie de ecuaciones para cada integral, se recogen en la Tabla III.6 para el caso capas cerradas. La extensión para los demás casos es inmediata.

Con esto, se da por terminada la descripción de los hechos más destacados del programa INITIO. Los detalles prácticos para su funcionamiento, se describen en las fichas de comentario que se hallan al comienzo del mismo, listado que se incluye en forma de apéndice al final.