

Ortogonalización e integrales de tres centros en el Hamiltoniano de interacción para un sistema de átomos: Tratamiento aproximado.

P. G. BOLCATTO*[&], E. C. GOLDBERG*, M. C. G. PASSEGGI* Y F. FLORES[#]

* INSTITUTO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA (INTEC), GÜEMES 3450 CC91, 3000 SANTA FE, ARGENTINA

& DEPARTAMENTO DE FÍSICA, FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA U.N.L., SANTIAGO DEL ESTERO 2829, 3000 SANTA FE, ARGENTINA

[#] DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, C-XII, FACULTAD DE CIENCIAS, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA E28049, MADRID, ESPAÑA.

e-mail: pbolcato@fiqus.unl.edu.ar

Una de las aproximaciones más comúnmente utilizadas para el estudio de sistemas interactuantes es la suposición de que las interacciones de uno y dos electrones que involucran tres centros, son despreciables frente a las de dos centros. Esta aproximación deja de ser cierta conforme se trate con átomos con Z creciente, ya que los términos que contengan el potencial electrón-núcleo se vuelven cada vez más importantes. Usando un modelo, que implica la descripción de las interacciones como una superposición de las que ocurren entre pares de átomos, proponemos una ortogonalización que si bien no es completa, contempla los potenciales de dos partículas hasta un segundo orden en los overlaps, así como también un método para evaluar en forma aproximada las integrales atómicas relacionadas con interacciones de tres centros. Estas aproximaciones fueron analizadas en la molécula de agua.

In the calculate of interacting systems, the three-center integrals are generally neglected. This assumption is not true when the atomic number Z increased. By using a bond-pair superposition model, we proposed an alternative expansion up to second order in atomic overlaps of the two-electrons potentials as well as an approximate form to value the three-center atomic integrals. These approximations were analyzed in the H_2O molecule.

1. Introducción

El uso y desarrollo de métodos basados en Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) o "tight-binding" (TB) son de particular interés por su aplicabilidad a numerosos problemas de física del estado sólido y moléculas. Su relativa simplicidad computacional los hace especialmente atractivos para abordar sistemas no periódicos donde el uso de otros métodos alternativos se torna casi imposible.

Distintos enfoques teóricos han sido desarrollados para enmarcar estos métodos sobre una base conceptual más fundamental (métodos *ab-initio*). El énfasis de estos esfuerzos teóricos está en la búsqueda de un esquema TB que sea compatible con los conceptos de la teoría de funcional densidad en su aproximación local (LDA)^{1,2}.

A partir del trabajo de Goldberg *et al*³ se comenzó a desarrollar un método aproximado en el cual se propone un enfoque desde primeros principios para obtener un Hamiltoniano con parámetros TB que no requieren el uso de constantes semiempíricas. La idea básica de este modelo es obtener un Hamiltoniano efectivo que se construye como una superposición de los Hamiltonianos definidos para cada par de átomos. Este esquema se utilizó con éxito en numerosas moléculas diatómicas, logrando resultados satisfactorios sobre orbitales moleculares, energías orbitales y moleculares, números de ocupación, parámetros de interacción, energías de ligadura, distancias de equilibrio y momentos dipolares⁴.

La extensión a sistemas de más de dos átomos no presenta ningún impedimento formal, pero ocurre que es necesario calcular interacciones de más de dos centros del siguiente tipo:

$$\langle \phi_i(\mathbf{r}-R_\alpha) \left| \frac{Z_\gamma}{|\mathbf{r}-R_\gamma|} \right| \phi_j(\mathbf{r}-R_\beta) \rangle \quad \text{y} \quad \langle \phi_i(\mathbf{r}-R_\alpha) \phi_k(\mathbf{r}'-R_\gamma) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| \phi_k(\mathbf{r}'-R_\gamma) \phi_j(\mathbf{r}-R_\beta) \rangle \quad (1)$$

donde α, β, γ se refieren a distintos centros.

Lo que proponemos en este trabajo es, por un lado obtener una ortogonalización aproximada de las funciones atómicas y por otro, una manera de estimar las interacciones de tres centros a partir de las de dos centros.

Elegimos como sistema prototipo a la molécula de agua, ya que nos ofrece la posibilidad de analizar con detalle el efecto del tercer centro sin que se complique excesivamente el cálculo.

En la Sección II se hace una reseña breve del Hamiltoniano modelo utilizado, en la Sección III

$$H = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i \bar{a}_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} \left[U_i \bar{a}_{i-\sigma} + \sum_{j(z_i),\sigma} J_{ij} \bar{a}_{j-\sigma} + \sum_{j(z_i),\sigma} (J_{ij} - J_{ij}^x) \bar{a}_{j\sigma} \right] \bar{a}_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} \left[t_{ij} + \sum_k h_{kij} \bar{a}_{k-\sigma} + \sum_k (h_{kij} - h_{kij}^x) \bar{a}_{k\sigma} \right] c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2)$$

donde el operador $c_{i\sigma}^+$ ($c_{i\sigma}$) crea (destruye) un electrón con espín σ en el estado ϕ_i . Los parámetros de este Hamiltoniano son integrales de 1 y 2 electrones definidas del siguiente modo:

$$t_{ij} = \langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|} \right| \phi_j(\mathbf{r}) \rangle$$

$$h_{k,ij} = \langle \phi_k(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| \phi_k(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') \rangle \quad (3)$$

$$h_{k,ij}^x = \langle \phi_k(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| \phi_j(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}') \rangle$$

$$\varepsilon_i = t_{ii}, J_{ij} = h_{ijj}, U_i = h_{iii}, J_{ij}^x = h_{ijj}^x$$

El conjunto de funciones $\{\phi_i\}$ conforma una base ortogonal que se construye a partir de las funciones atómicas puras $\{\psi_i\}$, siguiendo el proceso de ortogonalización simétrica propuesto por Löwdin⁵:

$$\phi_i = \sum_j (\mathcal{S}^{-1/2})_{ij} \psi_j \quad (4)$$

La matriz de cambio de base $\mathcal{S}^{-1/2}$ se define a partir de los overlaps entre las funciones

comparamos los resultados usando una ortogonalización completa y otra aproximada, en la Sección IV se ponen en claro los distintos sistemas de referencia usados y en la Sección V se propone una estimación de las interacciones de tres centros. Por último resumimos nuestras conclusiones.

2. Breve reseña del Hamiltoniano modelo

En trabajos anteriores hemos propuesto el siguiente Hamiltoniano para describir sistemas atómicos:

atómicas centradas alrededor de cada uno de los núcleos $S_{ij} = \langle \psi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha) \left| \psi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\beta) \right\rangle$ y el índice de suma recorre la totalidad de las funciones del sistema.

3. Construcción del Hamiltoniano efectivo

a) Ortogonalización completa de los parámetros

La ecuación (4) representa la ortogonalización completa de la base y nos da la posibilidad de calcular los parámetros de Hamiltoniano a partir de las integrales puramente atómicas

$$t_{ij} = \sum_{kl} (\mathcal{S}^{-1/2})_{ik} (\mathcal{S}^{-1/2})_{lj} t_{kl}^0 \quad (5)$$

$$h_{kij} = \sum_{lmnp} (\mathcal{S}^{-1/2})_{kl} (\mathcal{S}^{-1/2})_{km} \times (\mathcal{S}^{-1/2})_{inl} (\mathcal{S}^{-1/2})_{jp} V_{lmnp}^0$$

donde t_{kl}^0 y V_{klmn}^0 representan integrales equivalentes a (3) pero donde se reemplazaron las funciones ϕ_i por las atómicas puras ψ_i . Las integrales atómicas son posibles de calcular ya que podemos dar una forma funcional precisa a

cada estado (por ejemplo, con funciones Clementi-Roetti).

A medida que el número de estados en el sistema crece, más engorroso se vuelve el cálculo de las integrales expresadas por las Ecs. (5), por eso es conveniente conseguir buenas aproximaciones a esta ortogonalización completa que nos permitan realizar los cálculos con mayor rapidez manteniendo la precisión deseada.

b) Aproximación de Hamiltoniano efectivo

En trabajos previos^{2,4} se realizó un desarrollo de la matriz $S^{-1/2}$ hasta un segundo orden en el overlap, que producía redefiniciones de los parámetros de uno y de dos electrones del Hamiltoniano Modelo. Lo que se observó fue que este tipo de desarrollo no funcionaba del todo satisfactoriamente y la razón principal reside en que no se logra así describir bien los términos de una partícula (energía cinética y

potenciales electrón-núcleo) que son los de mayor peso relativo.

Veamos como podemos corregir esta falencia:

El Hamiltoniano expresado en (2) es un operador de muchos cuerpos que resolvemos en un esquema de partícula independiente. Esta resolución requiere la definición de un Hamiltoniano efectivo en el que podemos identificar claramente las contribuciones de una partícula y los potenciales coulombianos directos (Hartree) V^H y de intercambio V^{ex}

$$H^{ef} = \sum_{i\sigma} (\epsilon_i + V_{ii}^H - V_{ii}^{ex}) n_{i\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \sigma}} (t_{ij} + V_{ij}^H - V_{ij}^{ex}) c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \quad (6)$$

donde

$$V_{ij}^H = \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \left[\sum_{k\sigma'} \int \frac{\phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \langle n_{k\sigma'} \rangle d\mathbf{r}' \right] | \phi_j(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{k\sigma'} h_{kij} \langle n_{k\sigma'} \rangle \quad (7)$$

$$V_{ij}^{ex} = \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \left[\sum_k \int \frac{\phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \langle n_{k\sigma} \rangle d\mathbf{r}' \right] - \quad (8)$$

$$(1 - \delta_{ij}) \int \frac{(\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') - \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \langle c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle d\mathbf{r}' | \phi_j(\mathbf{r}') \rangle = \sum_k h_{kij}^x \langle n_{k\sigma} \rangle - (1 - \delta_{ij}) J_{ij}^x \langle c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle$$

En principio, las funciones que definen los potenciales Hartree y de intercambio (las que están dentro de los brackets), son funciones ortogonalizadas según la Ec. (4). La aproximación que hacemos aquí es suponer que estos potenciales no difieren demasiado de los potenciales definidos a partir de las funciones atómicas puras. Concretamente, lo que hacemos es expandir en (7) y (8) dichas funciones hasta un segundo orden en los overlaps. Esta nueva visión sobre los potenciales que definen las interacciones de dos electrones nos lleva un Hamiltoniano equivalente a (5) pero que difiere levemente de éste en dos puntos: 1) No existe más la simetría del tipo $J_{ij} = J_{ji}$ y 2) tampoco se verifica que $J_{ii} - J_{ii}^x = 0$, razón por la cual es necesario agregar el siguiente término que fuerza esta cancelación:

$$\frac{1}{2} \left[S_{ij}^2 J_{ij}^0 \left(\langle c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} - \langle n_{j\sigma} \rangle n_{i\sigma} \right) \right].$$

Es importante destacar que ésta es sólo una manera de aproximar la parte de dos electrones del Hamiltoniano efectivo (que simplifica notablemente el cálculo, sobre todo en tiempos), pero que todavía requiere de una definición completa de la matriz de ortogonalización $S^{-1/2}$.

En la tabla I comparamos los resultados de las energías totales para la posición de equilibrio de distintas moléculas (LiH, BeH, BH, CH, NH, OH, FH, HAl, HeAl, CaHe, Si₂), calculadas con los potenciales V^H y V^{ex} exactos y desarrollados (opciones que denominaremos MPC y MPD respectivamente). En todos los casos los cálculos se hicieron con todos los electrones de cada átomo. Puede observarse que con la aproximación MPD se obtienen muy buenos

resultados para las energías totales con diferencias siempre menores al 0.1%, aunque las transferencias de carga (diferencia del número de ocupación respecto de su valor atómico), no concuerdan con los del cálculo completo. La causa de esta discrepancia en los números de ocupación se origina en el desarrollo en overlaps de los potenciales que se traduce en valores de los parámetros h y h^x que difieren de los

ortogonalizados completamente. No obstante, los valores autoconsistentes de los números de ocupación conducen finalmente a buenos valores para las energías totales. De todos modos, pensando en futuras aplicaciones de este desarrollo, es importante tener presente esta falencia en el cálculo de las transferencias de carga.

TABLA I: ENERGÍAS TOTALES Y CARGA TRANSFERIDA SOBRE CADA ÁTOMO CALCULADAS CON EL HAMILTONIANO MODELO COMPLETO Y CON EL DESARROLLO PROPUESTO PARA LOS POTENCIALES DE DOS PARTÍCULAS.

	Hamiltoniano Completo (MPC)		Hamiltoniano Desarrollado (MPD)	
	Energías totales (hartree)	Carga transferida	Energías totales (hartree)	Carga transferida
LiH	-7.956	-0.44	-7.946	-0.61
BeH	-15.082	-0.32	-15.062	-0.28
BH	-25.106	-0.30	-25.094	-0.13
CH	-38.246	-0.16	-38.224	0.05
NH	-54.941	-0.08	-54.914	0.17
OH	-75.367	0.05	-75.334	0.31
FH	-99.984	0.17	-99.962	0.38
HAL	-242.350	-0.22	-242.350	-0.06
AlHe	-245.559	0	-245.575	0
CaHe	-678.913	0	-678.911	0
Si ₂	-577.508	0	-577.510	0

4. Estimación de las interacciones de tres centros.

Una idea subyacente en todo este modelo es la reconstrucción de todas las interacciones del sistema a partir de las que ocurren entre pares de átomos. Por ejemplo, queremos describir la molécula de H₂O con la información que podemos extraer de los dímeros OH y H₂. El problema que a partir de estos dímeros no tenemos información sobre las interacciones de tres centros, como las de las Ecs. (1). Para ver los efectos que produce el despreciar estas interacciones en la molécula de agua, hicimos las siguientes pruebas: i) cálculo completo, que implica resolver el Hamiltoniano usando una base ortogonalizada que contemple los tres sitios simultáneamente, ii) despreciamos los parámetros ortogonales que involucran tres centros, de uno y dos electrones, que aparecen en la definición del Hamiltoniano completo, pero mantuvimos los correspondientes en la base atómica a fin de definir correctamente los demás parámetros ortogonales según la Ec. (5), iii) despreciamos todo lo que involucre tres centros,

tanto atómico como ortogonal. Cada una de estas pruebas las hicimos para las dos opciones de cálculo (MPC y MPD).

En la Tabla II resumimos los resultados para algunos parámetros en particular, así como también las energías totales y carga neta sobre uno de los hidrógenos. La configuración geométrica y la identificación de estados son las de la figura 1. Estos resultados indican que: a) Los parámetros de tres centros bien ortogonalizados -esto es manteniendo los tres centros atómicos en su definición de acuerdo a la Ec. (5)- se pueden despreciar sin que los resultados de energía total y transferencia de carga se modifiquen sustancialmente respecto del cálculo completo (opciones MPC2 y MPD2 respecto de MPC1 y MPD1). b) No considerar los parámetros de tres centros atómicos para ortogonalizar en la Ec. (5), produce errores grandes en las energías y transferencias de carga debido a que no quedan bien definidos los parámetros de dos centros como por ejemplo J_{14} y J_{15} .

Cabe aclarar que, si bien la opción de cálculo MPC2 resulta satisfactoria, requiere del conocimiento de las integrales atómicas de tres centros. Por lo tanto, si quisiéramos calcular sistemas poliatómicos con esta aproximación, deberíamos resignar la idea de describir al sistema a partir de los dímeros que lo componen. En consecuencia, la principal conclusión de estas pruebas, es que resulta indispensable ofrecer alguna alternativa de cálculo de las integrales atómicas de tres centros para poder resolver sistemas poliatómicos, sin resignar la idea de enlaces de a pares en una base ortogonal.

Supongamos un sistema compuesto de tres átomos ubicados en los sitios I, J y K respectivamente. En cada sitio podemos definir una base de funciones atómicas autoconsistentes que resuelven cada átomo por separado $\{\psi_i\}, \{\psi_j\}, \{\psi_k\}$. Si bien la base ortogonal sobre la cual operará nuestro Hamiltoniano se construye con todos los estados, podemos considerar que cada subconjunto de funciones atómicas es ortogonal y completo en su sitio; de este modo quedan definidos los siguientes proyectores:

$$\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j| = \sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \equiv 1 \quad (9)$$

La idea es entonces, usar estos proyectores en las integrales de tres centros atómicas, de la siguiente manera:

$$V_{ij}^{Z_k} = \langle \psi_i | \frac{Z_k}{|r - R_k|} | \psi_j \rangle \equiv \quad (10)$$

$$\sum_{j'} \langle \psi_i | \psi_{j'} \rangle \langle \psi_{j'} | \frac{Z_k}{|r - R_k|} | \psi_j \rangle = \sum_{j'} \delta_{ij'} V_{j'j}^{Z_k}$$

$i, j, k \Rightarrow$ sitios diferentes; $j, j' \Rightarrow$ mismo sitio

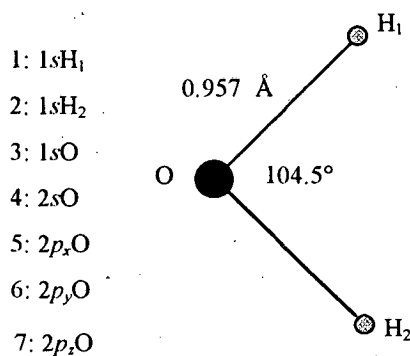


Figura 1: Configuración geométrica e identificación de estados de la molécula de agua.

TABLA II: PARÁMETROS, ENERGÍAS TOTALES Y CARGA SOBRE UN HIDRÓGENO CON Y SIN INTEGRALES DE TRES CENTROS. MPC1: CÁLCULO COMPLETO, MPC2: DESPRECIANDO LOS PARÁMETROS DE TRES CENTROS ORTOGONALES Y MANTENIENDO LOS ATÓMICOS RESPECTIVOS, MPC3: DESPRECIANDO TODO LO QUE INVOLUCRE TRES CENTROS (TANTO ATÓMICO COMO ORTOGONAL). MPD1, MPD2 Y MPD3 CORRESPONDEN A LAS MISMAS OPCIONES PERO USANDO EL HAMILTONIANO DESARROLLADO.

	MPC1	MPC2	MPC3	MPD1	MPD2	MPD3
h_{412}	-0.00743	0	0	-0.00698	0	0
h_{512}	-0.00516	0	0	-0.00542	0	0
J_{14}	0.42925	0.42925	0.70866	0.42812	0.42812	0.53424
J_{15}	0.41684	0.41684	0.56980	0.42449	0.42449	0.53045
\mathcal{J}_{14}	0.00855	0.00855	0.09201	0.04143	0.04143	0.12356
\mathcal{J}_{15}	0.01148	0.01148	0.04629	0.02961	0.02961	0.06472
E_{total}	-75.957	-76.003	-76.435	-75.841	-75.978	-76.592
carga en H	0.253	0.229	0.606	0.457	0.224	0.296

Del mismo modo se pueden definir las integrales de dos electrones. Notemos que si bien el parámetro original tiene la simetría en los índices i y j , la expresión aproximada no. En definitiva, las expresiones finales que aseguran la simetría en estos índices son:

$$\begin{aligned}
 V_{ij}^{Z_k} &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{j'} S_{ij'} V_{jj'}^{Z_k} + \sum_{i'} S_{j'i'} V_{i'i}^{Z_k} \right\} \\
 h_{kij} &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{j'} S_{ij'} h_{kjj'} + \sum_{i'} S_{i'j} h_{ki'i'} \right\} \\
 h_{kij}^x &= \frac{1}{4} \left\{ \sum_{j'} S_{ij'} h_{kjj'}^x + \sum_{k'} S_{ik'} h_{kjk'}^x + \right. \\
 &\quad \left. \sum_{i'} S_{j'i'} h_{ki'i'}^x + \sum_{k'} S_{jk'} h_{kik'}^x \right\}
 \end{aligned} \quad (11)$$

$i, j, k \Rightarrow$ sitios diferentes; j, j' y $i, i' \Rightarrow$ mismo sitio

En la Tabla III se ordenan los resultados para la molécula de agua habiendo usado las expresiones aproximadas para las integrales de tres centros atómicas (ecs. (11)). Aquí se observa que esta propuesta funciona realmente bien, dando valores de energías totales con errores menores al 0.03%. La diferencia en las transferencias de carga se deben nuevamente a que, al haber quedado definidos los parámetros levemente diferentes, el proceso autoconsistente acomoda estos números de ocupación de manera de converger en el correcto valor de energía total.

Finalmente, podemos decir que con esta propuesta hemos logrado el objetivo de describir sistemas con muchos átomos usando sólo la información proveniente de cada par de átomos. Se espera que este método trabaje mejor en cuanto más estados atómicos por sitio contemple la base, para de este modo poder definir mejor los proyectores dados por la Ec. (9).

Un punto que merece ser mencionado es que tanto los overlaps como los parámetros de dos centros que intervienen en la definición de los de tres centros, están referidos a un sistema de referencia común que es el de la molécula. Por otro lado, la resolución de los dímeros IJ, IK, JK siempre se realiza tomando un sistema de referencia que tenga un eje de cuantificación coincidente con el eje internuclear. Esto nos lleva a la necesidad de rotar, en cada caso en particular, las integrales resultantes del dímero al sistema de referencia de la molécula. Las expresiones generales de las rotaciones de un electrón vienen dadas por los conocidos parámetros de Slater y Koster⁶, pero en lo que respecta a las rotaciones de las integrales de dos electrones, no conocemos bibliografía que haya abordado este tópico. Por esta razón tuvimos que desarrollar las expresiones generales de estas rotaciones. Los resultados se adjuntan en el Apéndice A.

TABLA III: PARÁMETROS, ENERGÍAS TOTALES Y CARGA PARA LA MOLÉCULA DE AGUA. COMPARACIÓN ENTRE EL CÁLCULO EXACTO Y EL QUE ESTIMA LAS INTEGRALES DE TRES CENTROS SEGÚN ECS. (11).

	MPC		MPD	
	Integrales de tres centros exactas	Integrales de tres centros estimadas	Integrales de tres centros exactas	Integrales de tres centros estimadas
V_{14}^0	0.241	0.221	0.241	0.221
h_{412}^0	0.197	0.180	0.197	0.180
h_{412}^{x0}	0.153	0.121	0.153	0.121
t_{14}	-0.427	-0.469	-0.427	-0.469
J_{14}	0.429	0.434	0.482	0.494
J_{14}^x	0.042	0.046	0.084	0.103
Energía total	-75.957	-75.978	-75.841	-75.975
carga sobre H	0.253	0.155	0.457	0.404

5. Conclusiones

Por un lado hemos mostrado en un sistema como la molécula de agua, que la aproximación de enlaces de a pares propuesta por el Hamiltoniano modelo presentado en trabajos previos es buena siempre que los parámetros estén correctamente ortogonalizados, lo cual implica la necesidad de calcular las integrales de tres centros atómicos. El método propuesto para la evaluación aproximada de éstas da resultados muy satisfactorios, en cuanto a energías totales, y según el valor obtenido en el caso del agua, una estimación razonable de la transferencia de carga. Esto, manteniendo el espíritu del modelo puesto que sólo requiere el cálculo de integrales de dos centros. Por otro lado, la propuesta de ortogonalización basada en un desarrollo hasta un segundo orden en el overlap de los potenciales de dos electrones, y a orden infinito para las funciones de onda (lo cual significa que los términos de un electrón se ortogonalizan exactamente), da resultados muy alentadores para las energías totales, pero no así para las transferencias de carga donde se observan diferencias importantes.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado con los proyectos CAI+D E-02 y CAI+D E-12 de la Universidad

Nacional del Litoral y con el PID 3748/92 de Conicet.

Apéndice A: Parametrización tipo Slater-Koster para integrales de dos electrones

La motivación fundamental para la elaboración de estos parámetros, es disponer de una manera rápida y sencilla de las integrales de dos electrones cuando las funciones de onda involucradas están centradas en lugares distintos y con orientaciones arbitrarias de los orbitales correspondientes.

El sistema de referencia en el que resulta más sencillo el cálculo de las integrales es aquel en el que uno de los ejes de cuantificación coincide con el eje internuclear (dirección σ) y los dos restantes yacen en un plano perpendicular a este (direcciones π_1 y π_2). Por lo tanto lo que se intenta es expresar una integral que tenga funciones de onda expresadas en un sistema de referencia cualquiera (xyz) en función de las calculadas en el sistema $(\sigma\pi_1\pi_2)$. Denominaremos, como es usual con l , m y n a los cosenos directores que la dirección σ tiene con los ejes x , y y z respectivamente.

El resultado de esto se resume en la Tabla AII. En la misma, la notación utilizada significa, por ejemplo:

$$(s^\alpha p_x^\beta p_z^\gamma p_z^\lambda) = \left\langle \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \phi_{p_x}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta) \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_{p_z}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\gamma) \phi_{p_z}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\lambda) \right\rangle \quad (\text{A1})$$

donde α, β, γ y λ , pueden referirse a cualquiera de los dos centros involucrados.

A modo de ejemplo, podemos comparar los resultados provenientes de esta tabla con los cálculos hechos exactamente (léase en un sistema no apuntado) con un programa de

cálculos moleculares denominado Gaussian92. El sistema sobre el cual se realizaron las pruebas fue la molécula de agua y la comparación está en la Tabla AI.

Tabla AI: COMPARACIÓN DE ALGUNAS INTEGRALES OBTENIDAS A TRAVÉS DE LA TABLA AII Y DE UN CÁLCULO EXACTO. EL SISTEMA UTILIZADO ES LA MOLÉCULA DE AGUA Y LOS COSENOS DIRECTORES SON $L = 0.79069$, $M = 0$ Y $N = 0.61222$.

	Cálculo según Tabla AII	Cálculo exacto
$(s^H s^O p_z^O p_z^O)$	0.06789253	0.06789267
$(s^H s^H p_z^O p_z^O)$	0.4719597	0.4719599
$(s^H s^H p_x^O p_z^O)$	0.02244597	0.02244597
$(s^H p_x^O p_z^O p_z^O)$	0.1792500	0.1792504

TABLA AII: INTEGRALES DE DOS ELECTRONES PARA UN SISTEMA DE REFERENCIA ARBITRARIO (XYZ) EN FUNCIÓN DE LAS CALCULADAS PARA UN SISTEMA DE REFERENCIA APUNTADO ($\sigma\pi_1\pi_2$). SE HAN OMITIDO LOS SUPRAÍNDICES PARA SIMPLIFICAR LA NOTACIÓN.

$(ssp_z p_z)$	$n^2 (ssp_\sigma p_\sigma) + (1-n^2) (ssp_{\pi_1} p_{\pi_1})$
$(ssp_x p_x)$	$ln (ssp_\sigma p_\sigma) - ln (ssp_{\pi_1} p_{\pi_1})$
$(sp_z sp_z)$	$n^2 (sp_\sigma sp_\sigma) + (1-n^2) (sp_{\pi_1} sp_{\pi_1})$
$(sp_x sp_x)$	$ln (sp_\sigma sp_\sigma) - ln (sp_{\pi_1} sp_{\pi_1})$
$(sp_z p_z p_z)$	$n^3 (sp_\sigma p_\sigma p_\sigma) + n(1-n^2) [(sp_\sigma p_{\pi_1} p_{\pi_1}) + 2(sp_{\pi_1} p_\sigma p_{\pi_1})]$
$(p_z p_z p_z p_z)$	$n^4 (p_\sigma p_\sigma p_\sigma p_\sigma) + 2n^2(1-n^2) [(p_\sigma p_\sigma p_{\pi_1} p_{\pi_1}) + 2(p_\sigma p_{\pi_1} p_\sigma p_{\pi_1})] + (1-n^2)^2 (p_{\pi_1} p_{\pi_1} p_{\pi_1} p_{\pi_1})$
$(sp_z p_x p_x)$	$n l^2 (sp_\sigma p_\sigma p_\sigma) + n(1-l^2) (sp_\sigma p_{\pi_1} p_{\pi_1}) - 2n l^2 (sp_{\pi_1} p_\sigma p_{\pi_1})$
$(sp_x p_z p_z)$	$n l^2 (sp_\sigma p_\sigma p_\sigma) - n l^2 (sp_\sigma p_{\pi_1} p_{\pi_1}) + n(1-2l^2) (sp_{\pi_1} p_\sigma p_{\pi_1})$
$(p_x p_x p_x p_x)$	$n l^3 (p_\sigma p_\sigma p_\sigma p_\sigma) + n l(1-2l^2) [(p_\sigma p_\sigma p_{\pi_1} p_{\pi_1}) + 2(p_\sigma p_{\pi_1} p_\sigma p_{\pi_1})] + -n l(1-l^2) (p_{\pi_1} p_{\pi_1} p_{\pi_1} p_{\pi_1})$
$(p_x p_x p_z p_z)$	$n^2(1-l^2) + l^2(1-n^2)] (p_\sigma p_\sigma p_{\pi_1} p_{\pi_1}) + (1-n^2-l^2) (p_{\pi_1} p_{\pi_1} p_{\pi_2} p_{\pi_2})$
$(p_x p_z p_x p_z)$	$n^2 l^2 [(p_\sigma p_\sigma p_\sigma p_\sigma) + (p_{\pi_1} p_{\pi_1} p_{\pi_1} p_{\pi_1})] - 2n^2 l^2 (p_\sigma p_\sigma p_{\pi_1} p_{\pi_1}) + n^2(1-2l^2) + l^2(1-2n^2)] (p_\sigma p_{\pi_1} p_\sigma p_{\pi_1}) + (1-n^2-l^2) (p_{\pi_1} p_{\pi_2} p_{\pi_1} p_{\pi_2})$

Referencias

- 1- F. Liu, M. R. Press, S. N. Khanna, and P. Jena, Phys. Rev. B **39**, 6914 (1989).
- 2- F.J. García Vidal, A. Martín Rodero, F. Flores, J. Ortega, and R. Pérez, Phys. Rev. B **44** 11412 (1991).
- 3- E.C. Goldberg, A. Martín Rodero, R. Monreal, and F. Flores, Phys. Rev. B **39**, 5684 (1989).
- 4- P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg, M. C. Passeggi, Phys. Rev. A **50** (1994).
- 5- P.O. Lödwin, Chem Phys. **18**, 365 (1950).
- 6- Slater and Koster, Phys. Rev. **94** 1498 (1954).