

CÁLCULO MODELO DE LOS PARÁMETROS QUE DEFINEN LA INTERACCIÓN ENTRE ÁTOMOS Y SU APLICACIÓN SISTEMÁTICA A DIVERSOS SISTEMAS

J. O. Lugo^{1,2*}, L. I. Vergara^{1,2}, P. G. Bolcatto^{2,3}, y E. C. Goldberg^{1,2}

¹INTEC (CONICET-UNL), Güemes 3450, cc 912, 3000 Santa Fe, Argentina.

²Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

³Facultad de Formación Docente en Ciencias, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria Paraje El Pozo, 3000 Santa Fe, Argentina.

E-mail: jlugo@intec.unl.edu.ar

El uso del Hamiltoniano Anderson-Newns, tanto en procesos de quimi- y fisisorción como en procesos dinámicos de colisión y emisión de partículas desde superficies sólidas, se ha hecho muy popular dado la buena descripción del sistema interactuante que este modelo provee. Su éxito depende fuertemente de cuán bien sea posible modelizar sus parámetros elementales, es decir, la energía del estado localizado (proyector o adsorbato), las energías de los estados del sólido y la interacción entre ambos subsistemas. En este trabajo se muestra que es posible calcular estas magnitudes a partir únicamente del conocimiento de las funciones atómicas de los átomos que constituyen cada subsistema. El Hamiltoniano modelo que genera los parámetros deseados resulta básicamente escrito como una superposición de enlaces de pares. Usando este Hamiltoniano modelo y tomando como sistemas de estudio a los dímeros homonucleares de la primera fila de la tabla periódica, se calcularon sus distancias de equilibrio, energías de ligadura y frecuencias de vibración, verificándose un satisfactorio acuerdo con valores experimentales. El poder del modelo propuesto se pone de manifiesto también al realizar un estudio comparativo de los resultados obtenidos, con los provistos por cálculos sofisticados orientados al cálculo preciso de las propiedades moleculares antes mencionadas.

I. MOTIVACIÓN

Un sistema de electrones interactuantes puede ser descrito en forma general en lenguaje de segunda cuantificación por un Hamiltoniano que consta de dos términos fundamentales:

$$H = \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_{\substack{i,j,k,l \\ \sigma}} V_{ijkl} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{l\sigma} \quad (1)$$

donde el operador fermiónico $c_{i\sigma}^{\dagger}$ ($c_{i\sigma}$) crea (destruye) un electrón en el estado i con espín σ . El primer término tiene en cuenta las interacciones de un electrón y el parámetro que acompaña a los operadores es una integral definida por $t_{ij} = \langle \phi(\vec{r}_i) | H^{1-e} | \phi(\vec{r}_j) \rangle$, donde H^{1-e} es la parte del Hamiltoniano que incluye las energías cinéticas e interacciones electrón-núcleo. Por otra parte, el segundo término es el que da cuenta de la interacción electrón-electrón y el parámetro V está definido por $V_{ijkl} = \langle \phi(\vec{r}_i) \phi(\vec{r}_k) | 1/|\vec{r} - \vec{r}'| | \phi(\vec{r}_j) \phi(\vec{r}_l) \rangle$. Además, es preciso destacar que la base de funciones atómicas $\{\phi_i\}$ conforma un conjunto ortonormalizado el cual es posible obtener, por ejemplo, a partir de la ortogonalización simétrica del conjunto de funciones atómicas puras $\{\phi_i\}$.

Tal como está escrito, el Hamiltoniano expresado por la ecuación (1) es irresoluble y por lo tanto es necesario realizar aproximaciones que permitan obtener resultados

físicamente aceptables. En las teorías aceptadas en la actualidad pueden identificarse dos instancias en el proceso de aproximación del problema general: (i) simplificación del Hamiltoniano (modelo de *jellium*, modelo de Anderson, etc.) y (ii) establecimiento de un método de resolución (interacción de configuraciones, Hartree-Fock, etc.). Como una alternativa a los métodos tradicionales y apoyados en las ideas expuestas por E.C. Goldberg *et al*¹, P.G. Bolcatto *et al*² propusieron un Hamiltoniano modelo para el cálculo de sistemas de átomos interactuantes. En este trabajo profundizaremos aún más el análisis sobre la versatilidad y validez de un cálculo modelo para los parámetros t y V del Hamiltoniano general. El modelo propuesto no pretende enfocar un cálculo químico-cuántico preciso de moléculas que es quizás el ejemplo más elemental de un sistema de átomos interactuantes. Lo que se pretende fundamentalmente es establecer una herramienta teórica que permita el cálculo de los parámetros que definen el Hamiltoniano de un problema con baja simetría, como por ejemplo, la interacción dinámica entre un proyectil y una superficie sólida, la quimi- y fisisorción de átomos por superficies, etc. De hecho, este modelo ya fue utilizado para estudiar ejemplos de adsorción química³, física⁴ y colisiones de iones y átomos por superficies^{5,6,7}.

En este trabajo se analizan las distintas opciones del hamiltoniano modelo propuesto de acuerdo a las aproximaciones posibles, para determinar, a partir de un estudio sistemático de las propiedades de distintos sistemas diméricos, cuál de ellas provee un mejor balance

* Autor a quien se debe dirigir la correspondencia

entre las contribuciones repulsivas y atractivas involucradas en la interacción.

II. TEORÍA

Si reducimos la ecuación (1) y retenemos sólo los términos que involucran interacciones de a pares obtenemos el siguiente hamiltoniano:

$$H = \sum_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma} n_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \left(U_i n_{i-\sigma} + \sum_{j(\neq i)} J_{ij} n_{j-\sigma} \sum_{j(\neq i)} G_{ij} n_{j\sigma} \right) n_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} \left(T_{ij}^\sigma + \frac{1}{2} J_{ij}^x c_{j-\sigma}^+ c_{i-\sigma} \right) c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma} \quad (2)$$

donde hemos hecho las siguientes definiciones: $\varepsilon_i = t_{ii}$, $U_i = V_{iii}$, $J_{ij} = V_{iij}$, $J_{ij}^x = V_{ijj}$, $h_{klj} = V_{klj}$, $h_{klj}^x = V_{klj}^x$

$$G_{ij} = J_{ij} - J_{ij}^x, \quad \Lambda_{ij} = h_{ij} - h_{ij}^x \quad \text{y}$$

$$T_{ij}^\sigma = t_{ij} + \sum_k (h_{kij} n_{k-\sigma} + \Lambda_{kij} n_{k\sigma})$$

Como método de resolución del hamiltoniano (2) usaremos la aproximación H-F. Entonces el hamiltoniano efectivo en una base ortogonalizada simétricamente¹ es:

$$H_{H-F}^{ORT} = \sum_{i\sigma} \left\{ \varepsilon_i + U_i \langle n_{i-\sigma} \rangle + \sum_{j(\neq i)} J_{ij} \langle n_{j-\sigma} \rangle + G_{ij} \langle n_{j\sigma} \rangle + \sum_{k \neq j} (h_{ikj} \langle c_{k-\sigma}^+ c_{j-\sigma} \rangle + \Lambda_{ikj} \langle c_{k\sigma}^+ c_{j\sigma} \rangle) \right\} n_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} \left\{ T_{ij}^\sigma - G_{ij} \langle c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle + J_{ij}^x \langle c_{i-\sigma}^+ c_{j-\sigma} \rangle - \sum_k (\Lambda_{ikj} \langle c_{k\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle + \Lambda_{jik} \langle c_{j\sigma}^+ c_{k\sigma} \rangle) \right\} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} - [x] + V_{n-n}$$

$$\text{donde } T_{ij}^\sigma = t_{ij} + \sum_k h_{kij} \langle n_{k-\sigma} \rangle + \sum_k \Lambda_{kij} \langle n_{k\sigma} \rangle \quad \text{y } [x]$$

simboliza los típicos términos a restar que surgen en la aproximación H-F y V_{n-n} es la repulsión nuclear, la cual debe incluirse a fin de obtener un correcto valor de la energía total.

Cuando se estudian sistemas con un pequeño número total de estados, la base se puede ortogonalizar en forma exacta y las integrales (parámetros) que define el hamiltoniano se pueden calcular también en forma exacta; pero cuando se trata con sistemas de muchos átomos, el número de estados crece y el cálculo de los parámetros se complica. Por tal motivo no consideraremos una base

ortogonalizada exactamente sino una base $\{\phi_i\}$ aproximada al segundo orden de desarrollo en overlap.

$$\phi_i = \sum_j (1+S)_{ij}^{-1/2} \varphi_j \equiv \varphi_i - \frac{1}{2} \sum_j S_{ij} \varphi_j + \frac{3}{8} \sum_{j,k} S_{ik} S_{kj} \varphi_j$$

donde definimos el overlap como $S_{i,j} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{i,j}$,

siendo $\{\varphi_i\}$ son los orbitales asociados a cada uno de los átomos aislados. Podemos así obtener una nueva aproximación del hamiltoniano general, donde hemos despreciados todos los términos de orden superior a S_{ij}^2 .

$$H^{SO1} = \sum_{i\sigma} E_i^\sigma n_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \left[\tilde{U}_i n_{i-\sigma} + \sum_{j(\neq i)} (\tilde{J}_{ij} n_{j-\sigma} + \tilde{G}_{ij} n_{j\sigma}) \right] n_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} \left(T_{ij}^\sigma + \frac{1}{2} \tilde{J}_{ij} c_{j-\sigma}^+ c_{i-\sigma} \right) c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \quad (3)$$

Donde

$$E_i^\sigma = \varepsilon_i^\sigma - \sum_j S_{ij} T_{ij}^\sigma + \frac{1}{4} \sum_j S_{ij}^2 \left[\left(\varepsilon_i^\sigma + \sum_k J_{ik}^0 n_{k-\sigma} + \sum_{k(\neq i, j)} G_{ik}^0 n_{k\sigma} \right) - \left(\varepsilon_j^\sigma + \sum_k J_{jk}^0 n_{k-\sigma} + \sum_{k(\neq i, j)} G_{jk}^0 n_{k\sigma} \right) \right]$$

$$\text{y } \tilde{U}_i = U_i^0 - \sum_j S_{ij}^2 J_{ij}^{x0} \quad \tilde{J}_{ij} = J_{ij}^0 - S_{ij}^2 J_{ij}^{x0}$$

$$\tilde{G}_{ij} = (J_{ij}^0 - J_{ij}^{x0})(1 + S_{ij}^2)$$

$$\tilde{J}_{ij}^x = J_{ij}^{x0} - \sum_k (S_{ik} h_{jik}^{x0} + S_{jk} h_{ijk}^{x0}) + \frac{1}{4} \sum_k \left[S_{jk}^2 (3J_{ij}^{x0} + J_{ik}^{x0}) + S_{ik}^2 (3J_{ij}^{x0} + J_{jk}^{x0}) \right] + \frac{1}{2} S_{ij}^2 (J_{ij}^{x0} + J_{ij}^0)$$

Las integrales asociadas con el operador T_{ij}^σ no fueron aproximadas, quedando expresadas en términos de funciones ortogonales; los términos que llevan supraíndice 0, se calcularon reemplazando las funciones ortogonales $\{\phi_i\}$ por las funciones atómicas puras $\{\varphi_i\}$. Este camino elegido parece en principio arbitrario, pero esta orientado a favorecer la definición de un hamiltoniano efectivo, cuyos términos tengan un claro significado físico. El hamiltoniano (3), que lo llamaremos SO1, conserva estrictamente todas las contribuciones que sean proporcionales a S_{ij}^2 , sin tener en cuenta la magnitud de la integral atómica que multiplica al overlap. Otra alternativa al desarrollo en overlap consiste en considerar que la integral de intercambio J es de orden S y en consecuencia deben despreciarse todos los términos del tipo $S^2 J$. Esta opción de desarrollo la llamaremos SO2.

Cabe destacar que independientemente de las aproximaciones sobre el hamiltoniano todos los

parámetros de los mismos son obtenidos por cálculos *ab-initio* de primeros principios, sin la necesidad de ajustar algunos de ellos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para caracterizar las moléculas se eligió el conjunto de parámetros que con mayor frecuencia se utiliza para este fin, como son la energía de ligadura E_B , la distancia de equilibrio R_e y la frecuencia vibracional ω_e ; la determinación de cada una de ellas se hizo ajustando la curva de energía de interacción a una curva Morse. La energía de interacción para cada distancia de separación internuclear R la calculamos así :

$$E_{int}(R) = E_{A-A}(R) - 2E_A$$

donde $E_{A-A}(R)$ es la energía H-F del hamiltoniano modelo cuando los átomos del dímero considerado están separados por una distancia R y E_A es la energía del átomo A aislado.

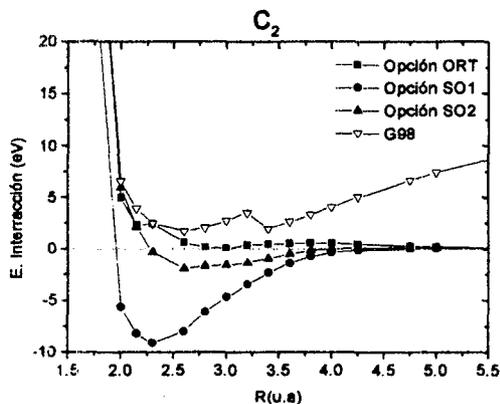


Figura 1: Energía de interacción para la molécula C_2 . (●) opción S01, (■) opción ORT, (▲) opción SO2, (▽) G98

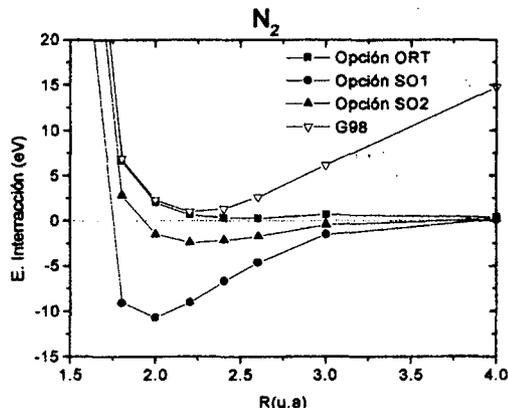


Figura 2: Energía de interacción para la molécula N_2 . (●) opción S01, (■) opción ORT, (▲) opción SO2, (▽) G98

En la figura 1 y 2 vemos la energía de interacción de las moléculas de C_2 y N_2 para las diferentes opciones de cálculo. Todas las opciones fueron calculadas usando la misma base de funciones atómicas⁸, incluso la opción G98 calculada con el programa comercial para cálculos químico-cuántico *Gaussian 98*.

En las mismas, vemos que las únicas curvas que presentan mínimos son las calculadas con opciones de desarrollo en S , y no la opción ORT como uno esperaría. Esto no es incorrecto ya que inicialmente descartamos términos del hamiltoniano y por lo tanto la opción ORT no necesariamente tiene que ser la mejor. Uno busca encontrar el mejor balance de contribuciones atractivas y repulsivas.

La opción S01 es la que brinda un hamiltoniano más balanceado de acuerdo a la consistencia entre términos conservados y despreciados, lo cual se pone de manifiesto al comparar los valores de E_B , R_e y ω_e obtenidos con dicha opción para los dímeros homonucleares de la

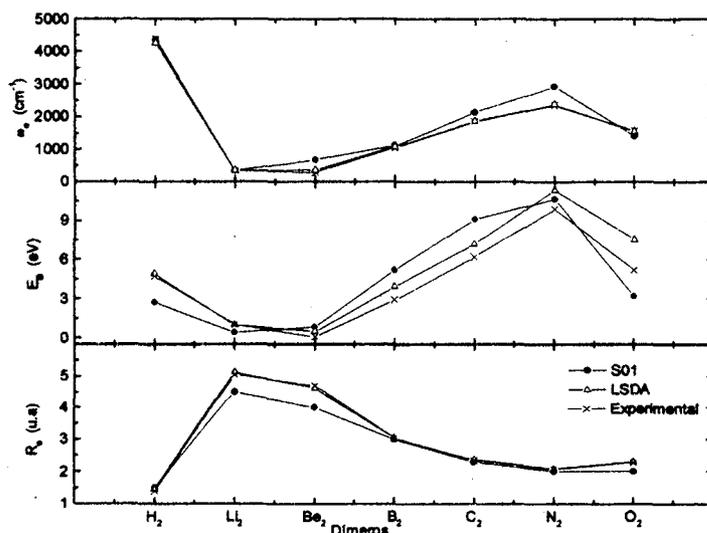


Figura 3: Energías de ligadura, distancias de equilibrio y frecuencias vibracionales de diferentes dímeros homonucleares. (Δ) LSDA, (●) opción S01, (×) Experimental

primera fila de la tabla periódica, con los valores experimentales. Ver figura 3; incorporamos también en esta figura los resultados obtenidos por Paiter y Averill⁹ realizados en el marco de la *Local Spin-Density Approximation* (LSDA).

En general vemos que las tendencias de cada uno de los parámetros (E_B , R_e , ω_e) son muy buenas. Nuestro cálculo propone como punto de partida para el proceso de autoconsistencia las configuraciones de cada átomo en su estado fundamental, además de plantear un HF no restringido. Esto significa que las simetrías propias de la molécula no están contempladas (los estados no son autofunciones de L^2 y S^2 en nuestro caso), lo cual provee una mejor descripción del sistema para distancias internucleares grandes donde el cálculo tradicional de MO falla, pero no nos permite determinar correctamente el estado fundamental de la molécula en cuanto a la simetría del mismo.

IV. CONCLUSIONES

La opción llamada SO1 del hamiltoniano modelo provee una buena descripción de las energías de interacción, con valores de E_B , R_e , ω_e comparables a los obtenidos con cálculos más sofisticados y de mayor costo computacional. Esto nos permite asegurar buenos parámetros t y V para describir la interacción entre átomos en sistemas más complejos dentro de un modelo tipo Anderson. La idea que subyace es que la interacción entre átomos y sólidos siempre es susceptible de expandir finalmente como superposición de interacciones entre átomos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue subvencionado por CONICET a través del PID nro. 4800/97 y por la UNL a través del CAID nro. 26-1-76.

REFERENCIAS

- 1 - E. C. Goldberg, A. Martín Rodero, R. Monreal, and F. Flores, *Phys. Rev. B* **39**, 5684 (1989).
- 2 - P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg, and M. C. G. Passeggi, *Phys. Rev. A* **50**, 4643 (1994).
- 3 - P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg, and M. C. G. Passeggi, *Phys. Rev. B* **50**, 5007 (1999).
- 4 - P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg, and M. C. G. Passeggi, enviado a *J. Phys. Conden. Matter* (2000). (aceptado)
- 5 - Evelina García, P.G. Bolcatto, and E.C. Goldberg, *Phys. Rev. B* **52**, 16924 (1995).
- 6 - Evelina A. García, P.R. Bolcatto, M. C. G. Passeggi and E. C. Goldberg 1999. *Rev. B* **59**, 13370 (1999).
- 7 - M. C. Torralba, C. M. Slutzky, Evelina A. García PRB 2000 (enviado).
- 8 - S. Huzinaga. *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965); *Gaussian Basis Set For Molecular Calculations*. (Ed. Huzinaga, ELSEVIER 1984).
- 9 - G.S. Painter and F.W. Averill, *Phys. Rev. B* **26**, 1781 (1982)

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA