



X
568

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

*Descripción Mecanocuántica de Fenómenos Locales. Adsorción
e Interacciones Magnéticas en Sólidos Iónicos*



José Antonio Mejías Romero



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

*Descripción Mecanocuántica de Fenómenos Locales. Adsorción
e Interacciones Magnéticas en Sólidos Iónicos.*

Tesis Doctoral presentada por
José Antonio Mejías Romero
Sevilla, Noviembre de 1994

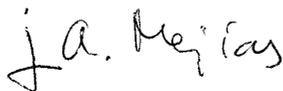
Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 157 número 292 del libro
correspondiente.

Sevilla, - 4 NOV. 1994

El Jefe del Negociado de Tesis,



Trabajo para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas
(Química Física)



Fdo. José Antonio Mejías Romero

Director



Fdo.: Javier Fernández Sanz
Profesor Titular de Química Física
de la Universidad de Sevilla

JOSE HIDALGO TOLEDO, Profesor Titular y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla,

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. José Antonio Mejías Romero titulado: *Descripción Mecanocuántica de Fenómenos Locales. Adsorción e Interacciones Magnéticas en Sólidos Iónicos*, ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla a 2 de Noviembre de 1994.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Hidalgo Toledo', with a horizontal line drawn through the bottom of the signature.

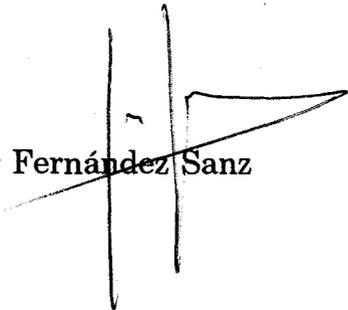
Fdo.: José Hidalgo Toledo

JAVIER FERNANDEZ SANZ, Profesor Titular de Química Física de la
Universidad de Sevilla

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por
D. José Antonio Mejías Romero titulado: *Descripción Mecanocuántica de
Fenómenos Locales. Adsorción e Interacciones Magnéticas en Sólidos
Iónicos*, ha sido realizado bajo su dirección y reúne las condiciones
exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla a 2 de
Noviembre de 1994.

Fdo: Javier Fernández Sanz



A mis padres.

INDICE

OBJETIVOS

Objetivos	0.1
Referencias	0.4

1. FUNDAMENTOS PARA LA DESCRIPCION MECANOCUANTICA DE ESTADOS LOCALIZADOS EN SISTEMAS CON MUCHOS ELECTRONES.

1.1. Partición del sistema. Separabilidad	1.1
1.2. Descripción del grupo activo: localización, localizabilidad y ortogonalidad	1.3
1.3. Descripción del entorno: localizabilidad y localización.	1.8
1.4. Simulación de operadores	1.14
1.5. Resumen	1.23
Apéndice	1.26
Referencias	1.28

2. POTENCIALES MODELO COMPACTOS PARA EL CALCULO AB INITIO DE CLUSTER INMERSO. FORMULACION BASICA.

2.1. Introducción	2.1
2.2. Formulación general	2.2
2.3. Potenciales modelo compactos para capas cerradas	2.10
2.4. Gradientes analíticos con potenciales modelo compactos	2.13
2.5. Resumen	2.18
Referencias	2.19

3. MODELOS DE CLUSTER Y POLARIZACION DEL ENTORNO EN EL ESTUDIO DE LA DESPROTONACION DEL AGUA SOBRE UNA SUPERFICIE IONICA.

3.1. Introducción	3.1
3.2. Método	3.3
3.3. Detalles de cálculo	3.6
3.4. Resultados y discusión	3.7
3.5. Resumen	3.12
Referencias	3.14

4. MODELOS DE INTERACCION DE ADSORBATOS CON SUPERFICIES IONICAS. EL SISTEMA CO/MgO(100).

4.1. Introducción	4.1
4.2. Detalles de cálculo	4.4
4.3. Resultados y discusión	4.6
4.4. Conclusiones	4.11
Referencias	4.13

5. POTENCIALES MODELO NO RESTRINGIDOS PARA CALCULOS AB INITIO DE CLUSTERS INMERSOS. INTERACCIONES MAGNETICAS EN KNiF₃.

5.1. Introducción	5.1
5.2. El método UCMP	5.3
5.3 El caso de la función de onda del cluster UHF	5.8
5.4. Examinando el método UCMP. Interacciones magnéticas en KNiF ₃	5.9
5.5. El acoplamiento de intercambio en el método UCMP	5.15
5.6. Resumen	5.23
Referencias	5.26

OBJETIVOS

Un gran número de procesos en sistemas con muchos electrones dependen de las interacciones que ocurren en un pequeño grupo de electrones y núcleos, el grupo activo o cluster, mientras que el resto del sistema puede tratarse como un entorno espectador. Las interacciones en el grupo activo dan lugar a estados localizados cuya descripción es el objetivo de los métodos de cluster inmerso. La mayoría de estos métodos se basan en dos ideas: 1) la separabilidad entre el cluster y el entorno y 2) una descripción conocida a priori del entorno que, en buena aproximación, puede considerarse congelado. La primera de estas ideas es el origen de la Teoría de Separabilidad Electrónica y su formulación mecanocuántica por McWeeny y Kleiner¹, y Huzinaga y colaboradores^{2,3}. La segunda idea permite transformar esta teoría en métodos útiles para cálculos de clusters inmersos. Z. Barandiarán y L. Seijo⁴ fueron los pioneros en este tipo de métodos. Sus potenciales modelo de entorno ab initio es una herramienta útil para estudiar fenómenos locales tales como impurezas en cristales iónicos^{4,5} e interacciones molécula-superficie⁶. Aunque ha establecido la base para desarrollos posteriores y ha llevado las fronteras más lejos, el método de los potenciales modelo de entorno ab initio presenta algunas limitaciones: 1) puede representar entornos formados por grupos esféricos y 2) estos grupos son capas cerradas, descritas por funciones de onda del Hartree-Fock restringidas.

Han aparecido otros métodos que representan sistemas no esféricos por técnicas de Potenciales Modelo o relacionadas con ellos⁷⁻¹¹. Estos métodos introducen, esencialmente, modificaciones de los operadores de interacción cluster-entorno de forma que pueda incorporarse eficientemente la dependencia del potencial de la orientación entre subsistemas.

En esta tesis se propondrán algunas contribuciones a esta familia de métodos. Para ello comenzaremos, en el primer capítulo, con una breve revisión de los métodos propuestos. En el segundo capítulo propondremos una ecuación general que permite la optimización de orbitales del grupo activo para función de

onda multiconfiguracional autoconsistente bajo condiciones de ortogonalidad fuerte entre el cluster y el entorno¹². Simplificaremos esta ecuación para el caso de grupos del entorno descritos por funciones de onda Hartree Fock restringidas y comprobaremos que se obtienen ecuaciones análogas a las propuestas en la literatura en las que se asumían funciones monodeterminantes como punto de partida. Los operadores de interacción se representarán por medio de un potencial modelo compacto que se basa, principalmente, en la división del potencial en corto y largo alcance, así como en el uso de una representación espectral para las contribuciones de corto alcance. Estos potenciales modelo pueden representar grupos no esféricos pero se limitan a grupos descritos por funciones Hartree-Fock restringidas.

En los dos capítulos siguientes se aplica la metodología propuesta al estudio de la fisisorción y quimisorción sobre superficies iónicas. Este campo es de gran importancia por su estrecha relación con la catálisis heterogénea. En el tercer capítulo estudiaremos el tipo de modelos que han de utilizarse para estudiar interacciones molécula-superficie. Asimismo propondremos el cálculo de la energía de polarización del entorno, inicialmente "congelado", a través de la teoría de perturbaciones¹³.

En el capítulo cuarto se estudia la adsorción de monóxido de carbono sobre la superficie (100) del óxido de magnesio. Este estudio se ha realizado en colaboración con otros grupos¹⁴, lo que ha permitido comparar los resultados obtenidos para clusters inmersos en potenciales modelo con los obtenidos de cálculos Hartree-Fock periódicos y con clusters de gran tamaño inmersos en cargas puntuales.

El capítulo quinto se dedica a eliminar la restricción de capas cerradas para los grupos del entorno¹⁵. Se introducen potenciales modelo para subsistemas descritos por funciones de onda Hartree-Fock no restringidas. Una elección natural para examinar a este método parece ser el cálculo de una propiedad dependiente del spin electrónico. Calcularemos la constante de acoplamiento

magnético de KNiF_3 y compararemos los valores obtenidos con los presentados recientemente por otros autores^{16,17,18} y con el valor experimental.

Las principales conclusiones de esta tesis se recogen en el capítulo seis.

Referencias.

1. McWeeny, *Proc. Roy. Soc. A* **253**, 242 (1959); R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960); M. Kleiner y R. McWeeny, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 476 (1973); R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, (Academic Press, London (1989)).
2. S. Huzinaga y A.A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971).
3. S. Huzinaga, D. McWilliams y A.A. Cantu, *Adv. Quantum Chem.* **7**, 187 (1973).
4. Z. Barandiarán y L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
5. L. Seijo y Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **94**, 8158 (1991).
6. M.A. Nygren, L.G.M. Pettersson, Z. Barandiarán y L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **100**, 2010 (1994).
7. J.A. Mejías y J. Fernández Sanz, *J. Chem. Phys.* **99**, 1255 (1993).
8. K. Otha, Y. Yoshioka, K. Morokuma y K. Kitaura, *Chem. Phys. Lett.* **101**, 12 (1983).
9. R. Colle, A. Curioni y O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **86**, 451 (1993).
10. S. Katsuki, *J. Chem. Phys.* **98**, 451 (1993).
11. R.N. Barnett, U. Landmann, S. Dhar, N.R. Kestner J. Jortner y A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **91**, 7797 (1989).
12. J.A. Mejías y J. Fernández Sanz, *J. Chem. Phys.*, en prensa.
13. J.A. Mejías, J. Oviedo y J. Fernández Sanz, *Chem. Phys.*, en prensa.
14. J.A. Mejías, A. Márquez-Cruz, J. Fernández-Sanz, M. Fernández-García, J.M. Ricart, C. Sousa y F. Illas, enviado a *Surf. Sci.*
15. J.A. Mejías y J. Fernández Sanz, *J. Chem. Phys.*, enviado.
16. F. Illas, J. Casanovas, M.A. Gracia-Bach, R. Caballol y O. Castell, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3549 (1993).
17. J. Casanova, J. Rubio y F. Illas, *J. Chem. Phys.*, in press.
18. J. Casanovas, J. Rubio y F. Illas, *Chem. Phys.*, in press.

Capítulo 1

**Fundamentos para la descripción mecanocuántica de estados
localizados en sistemas con muchos electrones.**

En este capítulo se expondrán los aspectos claves para el estudio de fenómenos locales en sistemas con muchos electrones. En primer lugar exploraremos bajo qué condiciones podemos considerar que el grupo activo es una entidad separable de su entorno. También se revisarán y compararán diversos métodos propuestos para la descripción de fenómenos locales. La exposición de estos métodos será breve y remitimos al lector a la referencia 1 para una exposición más detallada. Insistiremos aquí en la comparación entre diversas formulaciones y en las aproximaciones que estas conllevan y que se refieren a cuatro aspectos claves: 1) separabilidad cluster-entorno, 2) descripción del grupo activo, 3) descripción del entorno y 4) evaluación de interacciones cluster-entorno.

1.1. Partición del sistema. Separabilidad.

La idea central del estudio de fenómenos locales es la separabilidad electrónica. En general, en un sistema con N electrones podemos reconocer varios grupos que mantienen su individualidad, es decir, que son separables, si puede asignarse a cada uno de ellos un número entero fijo de electrones, N_i , de forma que $N = \sum N_i$. Esta idea tan simple es el punto de partida para desarrollar un método de construcción por bloques. En nuestro caso, en el que pretendemos estudiar un fenómeno local dentro de un determinado entorno, hemos de definir un grupo activo con un número entero fijo de electrones y que sea representativo de dicho fenómeno local. Otros detalles tales como la descripción del entorno o la evaluación de interacciones cluster-entorno sólo podrán tratarse a continuación.

McWeeny expuso de una forma sistemática la formulación que permite abordar el problema de grupos de electrones separables². La idea de partida es muy sencilla: si un sistema de N electrones puede dividirse en fragmentos de N_A , N_B , ... electrones; entonces podemos asignar a cada uno de ellos una

Partición del sistema: Separabilidad

función de onda de grupo, Φ_A, Φ_B, \dots y construir la función de onda de todo el sistema, Φ , como una combinación lineal de productos antisimetrizados de funciones de grupo

$$\Phi = \sum_k C_k \Phi_k \quad (1)$$

donde

$$\Phi_k = M_k \hat{A}_k \Phi_{Aa}(1, \dots, N_A) \Phi_{Bb}(N_A+1, \dots, N_B) \quad (2)$$

M_k es una constante de normalización, \hat{A}_k , es un operador antisimetrizador respecto al intercambio de electrones entre grupos y las funciones $\Phi_{Aa}, \Phi_{Bb}, \dots$ describen a cada uno de los grupos en un determinado estado electrónico. Normalmente es suficiente considerar un único estado electrónico para cada grupo y escribir la función de onda global como un único término en (1). Respecto al tipo de funciones de grupo no impondremos ahora ningún tipo de restricción.

Es importante señalar que si eliminamos la restricción de partición fija de electrones entre grupos la función de onda de cualquier sistema puede escribirse como suma de productos antisimetrizados siempre que se incluyan suficientes términos en el sumatorio. La partición fija de electrones sólo nos permite tener funciones de onda aproximadas. Esta aproximación será buena en la medida en la que nuestro sistema sea separable.

En la teoría de McWeeny se requiere que las funciones de grupo sean fuertemente ortogonales entre ellas²⁻⁵, es decir

$$\int \Phi_{Aa}^*(1, \dots, i, j, \dots) \Phi_{Bb}(1, \dots, k, l, \dots) d\tau_1 = 0 \quad (3)$$

para $A \neq B$. La condición de ortogonalidad fuerte es conveniente porque permite escribir la energía total del sistema como suma de energías internas de grupos más las energías de interacción entre ellos. Esta condición se satisface

si construimos las funciones de grupo a partir de orbitales moleculares de grupo, $\{\psi_{Ai}\}$, $\{\psi_{Bj}\}$, ..., que cumplen las siguientes condiciones de ortogonalidad^{4,6,7}

$$\int \psi_{Ai}^*(1) \psi_{Bj}(1) d\tau_1 = \delta_{AB} \delta_{ij} \quad (4)$$

En nuestro caso escribiremos la función de onda del sistema como un producto antisimetrizado de funciones del cluster y del entorno e imponemos condiciones de ortogonalidad fuerte. Estas condiciones se introducirán en las ecuaciones variacionales para la función de onda del cluster a través de operadores de proyección. Un caso particular de este tratamiento lo constituyen las ecuaciones de Huzinaga^{8,9}, que nos permiten obtener variacionalmente la función de onda del grupo activo cuando todos los fragmentos del sistema están descritos por funciones de onda Hartree-Fock y la función de onda del sistema se limita a un único producto antisimetrizado. La solución de las ecuaciones de Huzinaga son los orbitales canónicos Hartree-Fock del sistema completo.

Se han propuesto otras formulaciones en las que no se imponen condiciones de ortogonalidad fuerte entre subsistemas. Una de estas formulaciones fue desarrollada por Gilbert¹⁰ y Adams¹¹ quienes, basándose en la idea inicialmente propuesta por Boys^{12,13}, utilizaron orbitales moleculares localizados en los distintos subsistemas y propusieron una transformación de las ecuaciones de Hartree-Fock del sistema completo en un conjunto equivalente de ecuaciones para orbitales localizados linealmente independientes y no ortogonales.

1.2. Descripción del grupo activo: localización, localizabilidad y ortogonalidad.

Llegamos ahora al segundo aspecto clave en la descripción de un

fenómeno local. El hecho de que se cumplan las condiciones de separabilidad electrónica no significa que soluciones deslocalizadas por todo el sistema no sean válidas. Puesto que nuestro objetivo es la descripción de unos pocos electrones, responsables del fenómeno local, hemos de asegurarnos de que utilizamos ecuaciones cuyas soluciones son orbitales moleculares localizados en el grupo activo.

Puede ocurrir que entre los orbitales canónicos tengamos un conjunto de ellos localizados en el grupo activo. En estos casos, en los que tenemos *localización a priori*, podemos utilizar ecuaciones tipo Huzinaga. Si los orbitales canónicos están deslocalizados hemos de transformar las ecuaciones para obtener orbitales localizados, es decir, hemos de considerar la *localizabilidad* de los orbitales. Para entender un poco mejor este problema de localización y localizabilidad conviene repasar las ecuaciones de Gilbert y su relación con las ecuaciones de Huzinaga.

La formulación de Gilbert¹⁰ se basa en la obtención de un operador de Fock modificado cuyas soluciones sean combinaciones lineales de los orbitales moleculares canónicos.

Si \hat{F} es el operador de Fock para todo el sistema, los orbitales canónicos vienen dados por la ecuación

$$\hat{F} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (5)$$

Estos orbitales pueden ser ocupados, $\{ \psi_i^o \}$, o virtuales, $\{ \psi_i^v \}$.

Sea \hat{p} un operador de proyección sobre los n orbitales canónicos Hartree-Fock ocupados

$$\hat{p} = \sum_{i=1}^n |\psi_i^o\rangle \langle \psi_i^o| \quad (6)$$

Si \hat{O} es cualquier operador monoeléctrico, entonces, su proyección

sobre estos orbitales ocupados, $\hat{\rho} \hat{O} \hat{\rho}$, satisface

$$\hat{\rho} \hat{O} \hat{\rho} |\psi_i^o\rangle = \hat{\rho} \hat{O} |\psi_i^o\rangle = \sum_j |\psi_j^o\rangle O_{ij} \quad (7)$$

donde $O_{ij} = \langle \psi_i^o | \hat{O} | \psi_j^o \rangle$. También se cumple que $\hat{\rho} \hat{O} \hat{\rho} |\psi_i^v\rangle = 0$.

Si restamos (5) de (7) tenemos que

$$[\hat{F} - \hat{\rho} \hat{O} \hat{\rho}] |\psi_i^o\rangle = \sum_j |\psi_j^o\rangle P_{ij} \quad (8)$$

donde $P_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij} - O_{ij}$. Por otra parte

$$[\hat{F} - \hat{\rho} \hat{O} \hat{\rho}] |\psi_i^v\rangle = \epsilon_i |\psi_i^v\rangle \quad (9)$$

Los orbitales $|\psi_i^v\rangle$ hacen que el operador de Fock sea diagonal, igualmente, podemos buscar un conjunto de orbitales $|\kappa_i^o\rangle$ que hagan a la matriz P diagonal, lo que nos lleva a las ecuaciones de Gilbert.

$$[\hat{F} - \hat{\rho} \hat{O} \hat{\rho}] |\kappa_i^o\rangle = \pi_i |\kappa_i^o\rangle \quad (10)$$

Los orbitales $|\kappa_i^o\rangle$ se relacionan con los orbitales canónicos por medio de una transformación lineal y no son necesariamente ortogonales a menos que \hat{O} sea un operador hermítico. Si deben ser, sin embargo, linealmente independientes de forma que puedan ortogonalizarse. Las ecuaciones de Gilbert son el punto de partida para la obtención directa de orbitales localizados en subsistemas. Si estamos interesados en una descripción local del fragmento I podemos obtener orbitales localizados en dicho fragmento si utilizamos un operador \hat{O}_I que represente un potencial con valores pequeños dentro del grupo activo pero con valores grandes en sus alrededores^{11,14,15}. De esta forma localizamos un subconjunto de orbitales en I. Puesto que el resto

de orbitales no son soluciones de la misma ecuación no tiene porque mantenerse la ortogonalidad entre el grupo activo, I, y su entorno. Si \hat{O}_I es hermítico los orbitales localizados en I sí serán ortogonales entre ellos.

Mientras que las ecuaciones de Gilbert dan como resultado una serie de orbitales que son combinaciones lineales de los orbitales canónicos de Hartree-Fock, las ecuaciones de Huzinaga^{8,9} para subsistemas tienen como soluciones a dichos orbitales canónicos y se obtienen por minimización de la energía de cada uno de los subsistemas (que se definen como subespacios asociados a conjuntos de orbitales canónicos de Hartree-Fock) incluyendo la interacción con el resto del sistema junto a la condición de ortogonalidad fuerte. La ecuación correspondiente para un grupo A inmerso en el entorno B es

$$[\hat{F} - \alpha \hat{\rho}_B \hat{F}] |\psi_{Ai}^0\rangle = \epsilon_{Ai} |\psi_{Ai}^0\rangle \quad (11)$$

donde $\hat{\rho}_B$ es un operador de proyección sobre los orbitales ocupados en B y α es una constante arbitraria. Si conocemos los orbitales correspondientes a B podemos escribir la ecuación (11) como

$$[\hat{F} - \alpha \sum_j |\psi_{Bj}^0\rangle \epsilon_j \langle \psi_{Bj}^0|] |\psi_{Ai}^0\rangle = \epsilon_{Ai} |\psi_{Ai}^0\rangle \quad (12)$$

Esta ecuación ha sido la base para los métodos de potenciales modelo de core y el estudio de impurezas en cristales iónicos por medio de cálculos de clusters inmersos en la red cristalina, que está formada por una serie de subsistemas cuya descripción es conocida.

Podemos estudiar cuál es la relación entre la ecuación de Huzinaga, ec. (12), y la de Gilbert, ec. (10). La ecuación (11) puede escribirse en función de operadores hermíticos como

$$[\hat{F} - \alpha \hat{\rho}_B \hat{F} \hat{\rho}_B] |\psi_{Ai}^0\rangle = \varepsilon_{Ai} |\psi_{Ai}^0\rangle \quad (13)$$

y esta última ecuación puede obtenerse a partir de la ecuación de Gilbert por elección de $\hat{O} = \alpha \hat{\rho}_B \hat{F} \hat{\rho}_B$, ya que $\hat{\rho} \hat{\rho}_B = \hat{\rho}_B \hat{\rho} = \hat{\rho}_B$. Una particularidad de la ecuación (13) es que tiene como soluciones, no sólo al conjunto de orbitales que definen al subsistema A, sino a los orbitales ocupados correspondientes al resto de los subsistemas

$$[\hat{F} - \alpha \hat{\rho}_B \hat{F} \hat{\rho}_B] |\psi_{Bi}^0\rangle = (1-\alpha) \varepsilon_{Bi} |\psi_{Bi}^0\rangle \quad (14)$$

Ecuaciones similares pueden escribirse para el subsistema B. El hecho de que tanto los orbitales ocupados en A como en B sean funciones propias del mismo operador hermítico asegura la ortogonalidad fuerte entre subsistemas.

Los orbitales virtuales standard de todo el sistema son también soluciones de las ecuaciones para cualquiera de los subsistemas

$$[\hat{F} - \alpha \hat{\rho}_A \hat{F} \hat{\rho}_A] |\psi_i^v\rangle = [\hat{F} - \alpha \hat{\rho}_B \hat{F} \hat{\rho}_B] |\psi_i^v\rangle = \varepsilon_i |\psi_i^v\rangle \quad (15)$$

Una vez que hemos comprobado que las ecuaciones de Huzinaga son un caso particular de las ecuaciones de Gilbert podemos comparar entre ambas formulaciones. El uso de orbitales no ortogonales y localizados permite utilizar bases locales sin graves problemas debidos al truncamiento de la base, mientras que las ecuaciones de Huzinaga sirven para seleccionar un subconjunto de los orbitales canónicos ocupados entre todos los correspondientes al sistema completo, lo que permite reducir la base siempre que se mantenga la flexibilidad suficiente como para que se cumplan las condiciones de ortogonalidad fuerte. Por tanto, el uso de ecuaciones del tipo Adams-Gilbert será especialmente ventajoso cuando no haya localización espacial de un determinado subconjunto de orbitales canónicos. Sin embargo, el uso de orbitales no ortogonales tiene sus inconvenientes. Por un lado, para

obtener propiedades globales del sistema a partir de orbitales no ortogonales necesitamos invertir la matriz de solapamiento de los orbitales de todo el sistema. Este cálculo puede ser muy costoso para sistemas grandes. Por otro lado, son frecuentes los problemas de convergencia y de dependencia lineal entre orbitales. Este tipo de inconvenientes no aparecen en las ecuaciones de Huzinaga. Debido a las condiciones de ortogonalidad fuerte durante el proceso iterativo sólo es necesario asegurarse de que se realiza una buena elección de los orbitales de cada grupo, lo que puede conseguirse utilizando valores suficientemente grandes de la constante arbitraria α (ecuaciones (13) y (14)). Otra ventaja importante de las ecuaciones de Huzinaga es que el uso de orbitales ortogonales facilita enormemente su implementación en programas standard de cálculos moleculares.

Como conclusión puede decirse que si en nuestro sistema tenemos orbitales canónicos *localizados* en el grupo activo podemos utilizar las ecuaciones de Huzinaga, lo que supone ciertas ventajas prácticas. Si, por el contrario, los orbitales canónicos son deslocalizados hemos de estudiar la *localizabilidad* de dichas soluciones. La obtención de un conjunto de orbitales localizados en el cluster puede realizarse a través de un potencial de localización.

1.3. Descripción del entorno: localizabilidad y localización.

Supongamos que hemos elegido un grupo activo, con un número constante entero de electrones, representativo del estado localizado que queremos estudiar. Siguiendo las ideas de McWeeny² escribimos la función de onda del sistema, Φ , como el producto antisimetrizado de funciones de onda del cluster, Φ^{clus} , y del entorno, Φ^{ent}

$$\Phi = M \hat{A} \Phi^{clus} \Phi^{ent} \quad (16)$$

Supongamos también que sabemos plantear ecuaciones que nos

permiten obtener Φ^{clus} . El problema que se nos plantea ahora es la descripción del resto del sistema. Puesto que el entorno contiene un gran número de electrones tenemos que realizar algunas aproximaciones que permitan obtener Φ^{ent} . Entre estas aproximaciones será de utilidad, nuevamente, la idea de separabilidad electrónica. Construiremos la función de onda del entorno a partir de un conjunto de orbitales $\Psi^{\text{ent}} = \{ \Psi_1^{\text{ent}}, \dots, \Psi_i^{\text{ent}}, \dots \}$ que, en principio, estarán deslocalizados por todo el sistema. Este es el caso, por ejemplo, de una molécula adsorbida en una superficie cristalina y perfecta. La interacción molécula-superficie da lugar a estados localizados y pueden utilizarse las ecuaciones de Huzinaga^{8,9} para obtener los orbitales canónicos correspondientes a dicho estado localizado. Los demás orbitales están deslocalizados por el resto del sólido. Esta deslocalización tiene su origen en dos factores de naturaleza diferente.

En primer lugar, interviene la simetría traslacional del cristal. Puesto que los orbitales canónicos corresponden a representaciones irreducibles de simetría los orbitales del entorno serán funciones de Bloch, que reflejan la periodicidad del cristal. Este factor no está relacionado con ningún efecto físico de deslocalización electrónica y en los casos en los que el entorno esté formado a partir de estados localizados (como en los cristales iónicos) puede pasarse a una descripción localizada equivalente. El conjunto de orbitales deslocalizados ψ^{ent} puede convertirse en un conjunto de orbitales localizados, φ^{ent} , a través de una matriz de transformación T

$$\varphi^{\text{ent}} = T \psi^{\text{ent}} \quad (17)$$

Los orbitales localizados definen varios subsistemas que forman el entorno por lo que, en buena aproximación escribimos la función Φ^{ent} como un producto antisimetrizado de funciones de grupo

$$\Phi^{ent} = M \hat{A} \prod_{I \in ent} \Phi_I^{ent} \quad (18)$$

En el caso de una superficie iónica dichos grupos corresponderán, naturalmente, a los distintos iones que forman el sólido.

El segundo factor que interviene en la deslocalización de los orbitales del entorno es un efecto físico real. En muchos sistemas, tales como los metales, sabemos que los electrones se encuentran deslocalizados por todo el entorno. Debido a esto, la búsqueda de bloques de construcción de dicho entorno no es una tarea fácil. Sin embargo, algunos autores han mostrado la posibilidad de describir la estructura electrónica de metales en función de ciertos bloques o unidades. Por ejemplo, Goddard propuso el uso de orbitales intersticiales, localizados en los espacios internucleares, para describir la geometría y estabilidad de agregados metálicos¹⁶. Una descripción análoga podría utilizarse para describir entornos deslocalizados en términos de subunidades. Estas subunidades no estarán tan claramente separadas como en el caso de los cristales iónicos. A los sistemas que presentan deslocalización debido a los dos factores mencionados los llamaremos *entornos difícilmente localizables solapantes*, para señalar el hecho de que los electrones poseen realmente libertad para moverse por una amplia zona del espacio y que las posibles unidades que los construyen se superponen apreciablemente.

A los sistemas fácilmente descriptibles en términos de subsistemas localizados, tales como los cristales iónicos, los llamaremos *entornos fácilmente localizables no solapantes*. En estos los electrones no pueden moverse libremente entre los distintos subsistemas y la deslocalización de los orbitales canónicos tiene su origen en la simetría traslacional del cristal. En este trabajo nos ocuparemos de la descripción de estados electrónicos localizados e inmersos en entornos fácilmente localizables no solapantes. A

cada uno de los bloques que constituyen el entorno le asignaremos una función de onda Φ_1^{ent} conocida y expresaremos la función de onda de todo el entorno como el producto antisimétrico de funciones de grupo (ecuación (18)). Puesto que una de las hipótesis de partida es que el cluster contiene a los núcleos y electrones responsables del fenómeno local que nos interesa las funciones de grupo se mantendrán congeladas en la determinación de Φ^{clus} . El siguiente problema que se nos plantea es la determinación del potencial creado por el entorno sobre el grupo activo. Como se comprobará a continuación, la fácil localizabilidad del entorno supone una gran simplificación en la evaluación de las interacciones cluster-entorno.

Supongamos que nos limitamos a una descripción Hartree-Fock tanto del grupo activo como del entorno y que un subconjunto de orbitales canónicos presentan localización en el cluster. Los orbitales del cluster, ψ^{clus} , una vez conocidos los orbitales del entorno, ψ^{ent} , son soluciones de la ecuación de Huzinaga

$$[\hat{F} - \alpha \hat{\rho}_{deloc}^{ent} \hat{F} \hat{\rho}_{deloc}^{ent}] |\psi_i^{clus}\rangle = \epsilon_i |\psi_i^{clus}\rangle \quad (19)$$

donde $\hat{\rho}_{deloc}^{ent}$ es el operador de proyección sobre los orbitales canónicos ocupados del entorno

$$\hat{\rho}_{deloc}^{ent} = \sum_{j \in ocup.} |\psi_j^{ent}\rangle \langle \psi_j^{ent}| = \psi^{ent\dagger} \psi^{ent} \quad (20)$$

y \hat{F} es el operador de Fock para todo el sistema y que podemos escribir como

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1) = \hat{h}_{clus}(1) + \hat{J}_{clus}(1) - \hat{K}_{clus}(1) + \hat{J}_{ent}(1) - \hat{K}_{ent}(1) + \hat{V}_{ent}(1) \quad (21)$$

donde \hat{h} es el operador monoeléctrico que contiene contribuciones de energía cinética y atracción nuclear, \hat{J} y \hat{K} son los operadores de Coulomb y de intercambio usuales en la teoría de Hartree-Fock. Por conveniencia hemos dividido el operador \hat{h} en contribuciones del cluster, \hat{h}_{clus} , y de potencial nuclear del entorno, \hat{V}_{ent} , y los operadores bielectrónicos en contribuciones debidas a los electrones del cluster, \hat{J}_{clus} y \hat{K}_{clus} , y del entorno, \hat{J}_{ent} y \hat{K}_{ent} . Por tanto, el efecto del entorno sobre el grupo activo se introduce a través del potencial $\hat{V}_{ent}(1) + \hat{J}_{ent}(1) - \hat{K}_{ent}(1)$. Para la obtención de dicho potencial, así como del operador de proyección que nos asegura el cumplimiento de la ortogonalidad fuerte, hemos de conocer la función densidad de una partícula (ecuación (20)). Como ya se ha indicado, la obtención de tal descripción deslocalizada del entorno a través de los métodos químico-cuánticos usuales es una tarea compleja y tendríamos que utilizar una descripción de orbitales cristalinos difícil de compatibilizar con el carácter local del estado que nos interesa. Afortunadamente podemos recurrir a la localización de los orbitales del entorno. El operador densidad en términos de orbitales localizados es

$$\hat{\rho}_{loc}^{ent} = \varphi^{ent*} \varphi^{ent} \quad (22)$$

Para la descripción deslocalizada puede escribirse la siguiente ecuación

$$\hat{\rho}_{deloc}^{ent} = \psi^{ent*} \psi^{ent} = \varphi^{ent*} T^+ T \varphi^{ent} \quad (23)$$

Si la transformación lineal que relaciona los ψ^{ent} con los φ^{ent} es unitaria, entonces

$$\hat{\rho}_{deloc}^{ent} = \hat{\rho}_{loc}^{ent} \quad (24)$$

Puesto que los operadores de interacción y de proyección están

determinados por el operador densidad de una partícula, cuando la transformación localizante es unitaria podemos expresar estos operadores indistintamente en términos de orbitales localizados o deslocalizados.

La densidad monoeléctronica $\hat{\rho}_{loc}^{ent}$ puede escribirse en términos de contribuciones de grupo

$$\hat{\rho}_{loc}^{ent} = \sum_i |\varphi_i^{ent}\rangle \langle \varphi_i^{ent}| = \sum_{I \in ent} \sum_{i \in I} |\varphi_i^{ent}\rangle \langle \varphi_i^{ent}| = \sum_{I \in ent} \hat{\rho}^I \quad (25)$$

donde los operadores densidad de grupo, $\hat{\rho}^I$, cumplen la siguiente relación

$$\hat{\rho}^I \hat{\rho}^J = \delta_{IJ} \hat{\rho}^I \quad (26)$$

Estas dos últimas ecuaciones nos permiten escribir todos los operadores de interacción y el operador de proyección en términos de contribuciones locales.

$$\hat{V}^{ent} + \hat{J}^{ent} - \hat{K}^{ent} - \alpha \hat{\rho}^{ent} \hat{F} \hat{\rho}^{ent} = \sum_{I \in ent} (\hat{V}^I + \hat{J}^I - \hat{K}^I - \alpha \hat{\rho}^I \hat{F} \hat{\rho}^I) \quad (27)$$

donde se ha supuesto que $\hat{\rho}^I \hat{F} \hat{\rho}^J = 0$ si $I \neq J$.

Según esta ecuación, el potencial creado por todo el entorno puede escribirse como una suma de contribuciones de grupo. Si encontramos una transformación localizante unitaria para el entorno podemos pasar de un potencial creado por muchos electrones a varios potenciales creados, cada uno de ellos, por unos pocos electrones. Esta propiedad es de gran importancia porque simplifica enormemente la obtención del potencial del entorno y la evaluación de su efecto sobre el cluster.

Podemos conectar estas consideraciones con la imagen física que poseemos de numerosos sistemas en los que intuitivamente reconocemos grupos separables. Por ejemplo, sabemos que el efecto creado por un entorno

iónico se debe a las contribuciones de cada uno de los iones por separado. Para estos sistemas, fácilmente localizables y no solapantes, podríamos encontrar una transformación localizante unitaria que nos permitiera pasar de una descripción de Bloch a una serie de conjuntos de orbitales localizados en iones. En la práctica no necesitamos conocer la descripción deslocalizada para pasar posteriormente a la descripción por bloques. Obtendremos las funciones de onda de los grupos del entorno y, seguidamente, obtendremos los potenciales de grupo. Debido al carácter débilmente solapante de las funciones de subsistemas suponemos que dicha descripción es equivalente a la que obtendríamos a través de la transformación localizante unitaria, en la que la ortogonalidad entre grupos de entorno se cumpliría exactamente.

1.4. Simulación de operadores.

Supongamos que tratamos con un sistema fácilmente localizable no solapante, que podemos utilizar las ecuaciones de Huzinaga para describir el estado localizado y que conocemos las funciones de onda de cada uno de los grupos que forman el entorno. Los orbitales moleculares del cluster, ψ^{clus} , son soluciones de la siguiente ecuación, que escribimos en términos del entorno localizado

$$[\hat{F} - \alpha \sum_{I \in ent} \hat{\rho}^I \hat{F} \hat{\rho}^I] |\psi_i^{clus}\rangle = \epsilon_i |\psi_i^{clus}\rangle \quad (28)$$

El operador de Fock del cluster es

$$\hat{F} = \hat{F}_0 + \sum_{I \in ent} (\hat{V}^I + \hat{J}^I - \hat{K}^I) \quad (29)$$

donde \hat{F}_0 es el operador de Fock para el cluster aislado.

Nos centraremos ahora en la forma funcional de los operadores de interacción. El operador de potencial nuclear del grupo I es

$$\hat{V}^I(\vec{r}) = - \sum_{a \in I} \frac{Z_a}{|\vec{r} - R_a|} \quad (30)$$

y sólo introduce términos monoeléctricos fáciles de evaluar. Los operadores de Coulomb y de intercambio son

$$\hat{J}^I(1) = \sum_{a \in I} \int \psi_a^I(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a^I(2) dx_2 \quad (31)$$

$$\hat{K}^I(1) = \sum_{a \in I} \int \psi_a^I(2) \frac{1}{r_{12}} \hat{p}(1,2) \psi_a^I(2) dx_2 \quad (32)$$

donde el subíndice a recorre los orbitales ocupados en el grupo I, x_2 representa coordenadas electrónicas espaciales y de spin y $\hat{p}(1,2)$ es un operador que intercambia las coordenadas de los electrones 1 y 2. El uso de los operadores \hat{J}^I y \hat{K}^I exactos para construir el operador de Fock del cluster nos lleva a la evaluación de numerosas integrales bielectrónicas que conectan los orbitales atómicos del cluster con los del grupo I. Las técnicas de simulación de operadores permiten pasar de los potenciales de interacción exactos a otros funcionales más simples y fáciles de evaluar. Se han propuesto en la literatura diversos métodos de simulación que pueden clasificarse atendiendo a varios criterios. Las primeras técnicas de simulación de operadores se desarrollaron para el caso de potenciales de core atómicos, por tanto, estaban especialmente adaptadas a la simetría esférica de los sistemas a los que representan. Más recientemente han aparecido métodos de simulación de potenciales con dependencias tanto radiales como angulares, representativos de sistemas no esféricos y policéntricos. Sin embargo, los fundamentos matemáticos de ambos tipos de métodos son los mismos, por lo que es más conveniente clasificarlos atendiendo a la forma de obtener los parámetros introducidos en los funcionales que se utilizan que atendiendo a

la simetría del potencial.

En muchos sistemas el grupo congelado está asociado a determinados orbitales que se mantienen activos. Por ejemplo, los orbitales de core de un átomo están asociados a los orbitales de valencia. Los parámetros del potencial obtienen de forma que reproduzcan lo mejor posible la forma y energía de los orbitales activos. El potencial así obtenido se supone transferible a otras situaciones. Por ejemplo, los potenciales de core, parametrizados para reproducir los orbitales atómicos de valencia, se suponen transferibles a entornos moleculares. A este tipo de métodos los llamaremos de *parametrización por referencia*, para señalar el hecho de que se parametrizan por referencia a un determinado grupo de electrones activos.

En otros casos se pretende simular el potencial creado por un grupo sin electrones activos, por lo que no existe una referencia para parametrizar dicho potencial. Por otro lado, puede ocurrir que deseemos asegurarnos la transferibilidad del potencial. En estos casos hemos de recurrir a una parametrización del potencial a partir de la descripción del grupo congelado. A los métodos que no necesitan de referencia alguna los llamaremos de *parametrización directa*.

Comenzaremos discutiendo los métodos con parametrización por referencia. En primer lugar destacaremos el método de potenciales modelo de cores atómicos de Huzinaga y colaboradores^{17,18}. Estos autores propusieron el siguiente funcional para el potencial completo

$$\hat{V}_{PM} = -\frac{Z}{r} \left(1 + \sum_i c_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2} \right) - 2 \sum_c \epsilon_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (33)$$

Este potencial modelo es la suma de una función de r , que depende paramétricamente de los c_i , n_i y α_i , y del operador de proyección que desplaza las energías de los orbitales de core sobre la de los orbitales de valencia. Los parámetros del potencial se determinan para que los orbitales atómicos de

valencia obtenidos en cálculos atómicos con core congelado se parezcan lo máximo posible a los orbitales de valencia del cálculo con todos los electrones activos.

Los potenciales modelo de Huzinaga presentan la característica de que conservan la estructura nodal de los orbitales de valencia; sin embargo, no puede realizarse una reducción drástica de la base de orbitales atómicos ya que será necesaria la presencia de algunas funciones que correspondan a la zona de core para dar cuenta de dicha estructura nodal. Puede decirse que el método de Huzinaga está mejor dirigido hacia la reducción del número de partículas a tratar que a la reducción de la base.

Otro tipo de métodos de obtención de potenciales de core con parametrización por referencia se basan en el uso de orbitales de valencia sin estructura nodal en la zona de core atómico¹⁹⁻²¹, lo que permite una mayor reducción de la base. Debido a esta ventaja es por lo que estas aproximaciones han sido las más utilizadas en los últimos años. Los orbitales de valencia sin estructura nodal en el core, llamados pseudo-orbitales, pueden definirse de varias formas diferentes, por lo que hay diversos métodos de obtención de pseudopotenciales que difieren ligeramente entre ellos. En general, podemos decir que todos los pseudo-orbitales se construyen de forma que sus amplitudes fuera de la zona de core sean muy parecidas a la de los orbitales de valencia, mientras que tienden a cero en la zona de los electrones internos.

Se han propuesto varias formas analíticas para los pseudopotenciales pero todas ellas contienen ciertos parámetros cuyos valores han de ser tales que los orbitales obtenidos a través de ellos se parezcan lo máximo posible a los pseudo-orbitales de valencia.

Para la mayoría de las aplicaciones los pseudopotenciales se expresan en forma local, semilocal o no local.

La forma local consiste en una función de r

$$\hat{V}_{ps} = \hat{V}_{ps}(r) \quad (34)$$

y no es una aproximación lo suficientemente buena como para realizar cálculos moleculares precisos.

La forma semilocal es la más utilizada actualmente

$$\hat{V}_{ps} = \sum_l \hat{V}_l(r) \hat{P}_l \quad (35)$$

donde los \hat{P}_l son proyectores sobre los armónicos esféricos correspondientes al número de momento angular l . $\hat{V}_l(r)$ es una función de la distancia y describe al potencial que actúa sobre un orbital atómico de simetría l .

Los pseudopotenciales en su forma no local se expresan como

$$\hat{V}_{ps} = -\frac{z}{r} + \sum_{p,q} |f_p\rangle C_{pq} \langle f_q| \quad (36)$$

El término $-\frac{z}{r}$ asegura el comportamiento asintótico del potencial a largas distancias y las $\{f_p\}$ son funciones gaussianas. Esta forma no local es muy conveniente para los cálculos moleculares ya que sólo implica la obtención de los solapamientos entre las f_p y los orbitales atómicos de base.

Tanto el potencial modelo de Huzinaga como los pseudopotenciales de core en sus diversas versiones dependen sólo de una coordenada radial por lo que son relativamente fáciles de obtener. Morokuma y colaboradores propusieron una modificación del potencial modelo de Huzinaga para representar grupos no esféricos²². El método se basa en una localización de los orbitales moleculares obtenidos en el cálculo con todos los electrones. Esta localización permite distinguir dos tipos de orbitales: aquellos que participan activamente en la formación de enlaces y los que permanecen prácticamente

inalterados. El efecto de los pares de electrones correspondientes a este segundo grupo de orbitales puede simularse por el siguiente potencial

$$\hat{V}_{PM} = \sum_i A_i (x-X_i)^{l_i} (y-Y_i)^{m_i} (z-Z_i)^{n_i} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}_i|^{k_i}} e^{-\alpha_i |\vec{r}-\vec{R}_i|^2} + \sum_{u,v} |k_u\rangle B_{uv} \langle k_v| \quad (37)$$

El primer sumando, consistente en una forma local policéntrica, representa el potencial electrostático creado por los electrones inactivos y los núcleos, los coeficientes B_{uv} de la forma no local que aparecen en segundo lugar se ajustan de forma que con el operador de Fock

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{V}_{PM} + \sum_a (2 \hat{J}_a - \hat{K}_a) \quad (38)$$

los orbitales y energías obtenidos coincidan con las soluciones correspondientes a los electrones activos y que se obtienen en el cálculo con todos los electrones.

Comentaremos a continuación algunos métodos con parametrización directa del potencial.

El uso de la representación espectral (ver el apéndice) para el operador de intercambio de los electrones de core originó una modificación del potencial de Huzinaga que permite una parametrización directa^{23,24}. El potencial creado por el core atómico se escribe como

$$\hat{V}_{PM} = \hat{V}_{coul}^{PM} + \hat{V}_{inte}^{PM} + \hat{P} \quad (39)$$

\hat{V}_{coul}^{PM} es un operador local que simula al operador de Coulomb exacto

$$\hat{V}_{coul}^{PM}(r) \approx \sum_c \hat{J}_c(r) \quad (40)$$

La forma analítica de \hat{V}_{coul}^{PM} consiste en una función de la distancia al

núcleo

$$\hat{V}_{coul}^{PM}(r) = -\frac{z}{r} \left(1 + \sum_i C_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2} \right) \quad (41)$$

Los parámetros C_i , n_i y α_i se ajustan para que \hat{V}_{coul}^{PM} reproduzca los valores del operador exzacto a varias distancias.

El operador \hat{V}_{inte}^{PM} simula al operador de intercambio no local

$$\hat{V}_{inte}^{PM} = - \sum_c \hat{K}_c \quad (42)$$

Este potencial de intercambio representa un efecto de corto alcance y puede utilizarse la siguiente representación espectral (ver Apéndice) en un conjunto de gaussianas $\{\kappa_u\}$

$$\hat{V}_{inte}^{PM} = \sum_{u,v} |\kappa_u\rangle C_{uv} \langle \kappa_v| \quad (43)$$

La matriz de coeficientes, C , es

$$C = S^{-1} K^x S^{-1} \quad (44)$$

donde S es la matriz de solapamiento de la base $\{\kappa_i\}$ y K^x es la matriz que representa al operador de intercambio exacto en dicha base.

El operador \hat{P} de la ecuación (39) es el operador de proyección de la ecuación de Huzinaga^{8,9}.

Este potencial también se utiliza para dar cuenta del efecto de entornos iónicos en cálculos de cluster representativos de defectos en sólidos iónicos^{25,28} y adsorción sobre superficies iónicas²⁹.

Recientemente se ha extendido el potencial de Huzinaga con parametrización directa a sistemas no esféricos, por lo que dicho potencial ha

de reproducir tanto el comportamiento radial como angular de los operadores exactos^{1,30,31}. En esta extensión se modificó la representación del operador de Coulomb de forma que el ajuste se realiza a través de la función de densidad monoeléctrica. El operador de Coulomb exacto puede escribirse en forma local como

$$\hat{J}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r_{12}} dv_2 \quad (45)$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica correspondiente al grupo cuyo potencial queremos simular. La densidad electrónica se aproxima por una serie del tipo

$$\rho_{aprox}(\vec{r}) = \sum_{l \in I} e_l f_l(\vec{r}) \quad (46)$$

donde los coeficientes $\{e_l\}$ y las funciones gaussianas $\{f_l(\vec{r})\}$ se ajustan a la densidad exacta. Las gaussianas $\{f_l(\vec{r})\}$ se eligen a partir del producto de orbitales atómicos utilizados en el cálculo de $\rho(\vec{r})$ y no están necesariamente centradas en las posiciones nucleares. El número de gaussianas, m , ha de ser pequeño para que sólo haya que calcular un reducido número de integrales bielectrónicas tricéntricas.

Otros autores han utilizado las representaciones espectrales, no sólo para dar cuenta del potencial de intercambio, sino también para la interacción electrostática de corto alcance^{32,33}. Para ello el potencial se aproxima a través de un operador \hat{W}

$$\hat{W} \approx \hat{J} - \hat{K} + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} + \hat{P}^I \quad (47)$$

Este operador se escribe, a su vez, como suma de contribuciones de

corto, \hat{W}_{ca} , y largo alcance, \hat{W}_{la}

$$\hat{W} = \hat{W}_{ca} + \hat{W}_{la} \quad (48)$$

\hat{W}_{ca} da cuenta de los efectos de intercambio y del potencial electrostático a distancias cortas. El potencial \hat{W}_{la} introduce los efectos electrostáticos creados a largas distancias, por tanto, puede escribirse como contribuciones de los primeros multipolos de la distribución de cargas. Una solución más sencilla es utilizar un conjunto de cargas puntuales distribuidas por el grupo cuyo potencial se obtiene e imponer que dicha distribución tenga la misma carga total y los primeros multipolos que la densidad electrónica exacta. Esto puede hacerse, por ejemplo, a través del análisis de población de Mulliken extendido.

Una vez que especificamos el potencial de largo alcance podemos definir un operador intermedio de corto alcance como

$$\hat{U}_{ca} = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} + \hat{J} - \hat{K} - \hat{W}_{la} \quad (49)$$

y el operador \hat{W}_{ca} es la representación espectral de \hat{U}_{ca} en una determinada base de gaussianas

$$\hat{W}_{ca} = \sum_{p,q} |\chi_p\rangle W_{pq} \langle \chi_q| \quad (50)$$

donde los W_{pq} son elementos de la matriz

$$W = S^{-1} U S^{-1} \quad (51)$$

con $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$ y $U_{pq} = \langle \chi_p | \hat{U}_{ca} | \chi_q \rangle$.

Respecto a la elección de la base de representación espectral se ha comprobado que la base de orbitales atómicos totalmente descontráida es normalmente suficiente. En algunos casos es necesario añadir algunas gaussianas con exponentes optimizados para tener una buena representación de los operadores³².

1.5. Resumen.

En este capítulo se ha descrito los fundamentos teóricos en los que nos basaremos para la descripción de fenómenos locales en un sistema con muchos electrones. Hemos propuesto una estrategia que permite atacar este tipo de problemas atendiendo a cuatro aspectos claves: 1) separabilidad grupo activo-entorno, 2) descripción del grupo activo, 3) descripción del entorno y 4) simulación de operadores de interacción.

En primer lugar se ha discutido la idea de separabilidad electrónica. Un sistema es separable en distintos grupos, por ejemplo, grupo activo y entorno, si a cada uno de ellos puede asignarse un número fijo y entero de electrones. Ello nos permite describir a todo el sistema con un producto antisimétrico de funciones de subsistemas siguiendo las ideas de McWeeny².

El segundo aspecto a considerar es la obtención de la función de onda de uno de los subsistemas, el grupo activo. Dicho grupo activo es representativo del fenómeno local a estudio. Construimos la función de onda del grupo activo a partir de un conjunto de orbitales moleculares. Si dentro del conjunto de orbitales canónicos de todo el sistema existe un subconjunto de orbitales localizados en el grupo activo podemos utilizar la ecuación de Huzinaga^{8,9} para obtener la mejor función de onda monodeterminantal del cluster. Si no existe dicha localización de los orbitales canónicos ha de estudiarse la localizabilidad de las soluciones. La localización a priori puede obtenerse con una transformación lineal de orbitales utilizando un potencial de localización en la ecuación de Gilbert^{10,11,14,15}. El uso de la ecuación de

Huzinaga presenta algunas ventajas prácticas respecto al uso de la ecuación para orbitales localizados en fragmentos debido, esencialmente, a la ortogonalidad fuerte entre funciones del grupo activo y del entorno. En este trabajo nos ocuparemos de sistemas en los que podemos utilizar orbitales canónicos para describir fenómenos locales: interacciones molécula superficie e interacciones magnéticas en cristales iónicos. En el próximo capítulo propondremos una ecuación tipo Huzinaga pero no restringida a funciones de onda monodeterminantes para el grupo activo.

En tercer lugar se ha considerado la descripción del entorno del fenómeno local. La función de onda de dicho entorno se construye a partir de orbitales que, en principio, estarán deslocalizados por todo el sistema. Nuevamente nos ocuparemos de las características de localización y localizabilidad de dichos orbitales. Si utilizamos la ecuación de Huzinaga la interacción grupo activo-entorno se introduce a través de operadores de Coulomb y de intercambio. Es fácil demostrar que si aplicamos a los orbitales moleculares del entorno una transformación unitaria los operadores de interacción no cambian. Si, además, dicha transformación localiza a los orbitales de forma que define distintos subsistemas podemos pasar de calcular la interacción con un gran número de electrones al cálculo de varias interacciones, cada una de ellas entre un menor número de electrones. Esto supone una considerable simplicación al calcular la interacción grupo activo-entorno. Existen numerosos sistemas en los que podemos reconocer fácilmente grupos que forman el entorno de forma que no necesitamos pasar por la descripción deslocalizada para, posteriormente, buscar una transformación unitaria localizante. En estos casos decimos que el entorno es fácilmente localizable no solapante. Será en este tipo de entornos en el que nos centraremos en este trabajo.

El último punto que se ha tratado es la simulación de operadores. Aún utilizando la descripción localizada del entorno el uso de los operadores de

Coulomb e intercambio de interacción cluster-entorno exactos supone la evaluación de numerosas integrales bielectrónicas. Este cálculo puede evitarse si se utiliza alguna técnica de simulación de operadores que nos permita sustituir los operadores exactos por otros aproximados pero más fáciles de tratar. Hemos revisado algunas de estas técnicas de simulación. Por conveniencia las hemos dividido en dos grupos. El primero de ellos contiene métodos de parametrización por referencia, en los que los parámetros que aparecen en los operadores aproximados se ajustan para que se reproduzca la descripción de algún grupo de electrones¹⁹⁻²². Esta descripción se conoce para el uso de los operadores exactos. La parametrización por referencia, si bien se ha utilizado para potenciales modelo y pseudopotenciales de core y fragmentos, presenta dos inconvenientes: 1) no todos los subsistemas con descripción congelada están asociados a un grupo de electrones con función de onda conocida y 2) el potencial simulado no depende sólo de la función de onda del grupo al que representa por lo que no se asegura la transferibilidad del potencial a diversas situaciones. Los métodos de parametrización directa permiten simular el potencial a partir de la descripción del grupo congelado²³⁻³³. La representación espectral de un operador es una técnica muy utilizada para la obtención de potenciales por parametrización directa, ya sea para representar el intercambio no local o para dar cuenta de todos los efectos de corto alcance. Esta segunda elección, junto con un funcional local simple para el potencial de largo alcance, es computacionalmente conveniente y será utilizada en los capítulos posteriores de esta tesis.

Apéndice.

Una técnica matemática muy utilizada para la obtención de potenciales por parametrización directa es la representación espectral de un operador.

Sea \hat{O} un operador y ϕ y ψ dos funciones monoeléctricas orbitales. Consideremos el siguiente elemento matriz

$$I = \langle \phi | \hat{O} | \psi \rangle \quad (\text{A.1})$$

Si expandimos ϕ y ψ por un conjunto completo de funciones de base ortonormales $\{f_i\}$

$$\langle \phi | = \sum_i \langle \phi | f_i \rangle \langle f_i | \quad (\text{A.2})$$

$$| \psi \rangle = \sum_j | f_j \rangle \langle f_j | \psi \rangle \quad (\text{A.3})$$

Entonces tenemos que

$$I = \sum_i \sum_j \langle \phi | f_i \rangle \langle f_i | \hat{O} | f_j \rangle \langle f_j | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{P} \hat{O} \hat{P} | \psi \rangle \quad (\text{A.4})$$

donde

$$\hat{P} = \sum_i | f_i \rangle \langle f_i | \quad (\text{A.5})$$

es un operador de proyección, $\hat{P}^2 = \hat{P}$. Comparando (A.1) con (A.4) identificamos

$$\hat{P} \hat{O} \hat{P} = \sum_i \sum_j | f_i \rangle \langle f_i | \hat{O} | f_j \rangle \langle f_j | \quad (\text{A.6})$$

como la representación espectral de un operador \hat{O} .

Si $\hat{P} \hat{O} \hat{P}$ presenta alguna ventaja computacional sobre el operador original \hat{O} , la representación espectral será una herramienta útil. Esto ocurrirá cuando la evaluación de los solapamientos $\langle \phi | f_i \rangle$ y $\langle f_j | \psi \rangle$ sea más conveniente que el cálculo de la integral $\langle \phi | \hat{O} | \psi \rangle$.

En la práctica se utiliza una base finita, de n elementos, no ortogonal, $\{\chi_p\}$ ($p=1,2,\dots,n$), con una matriz de solapamiento, S , real y simétrica

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle = S_{qp} \quad (\text{A.7})$$

Esta es una situación frecuente cuando se utiliza el método de expansión finita de Roothaan-Hall. El operador de proyección es entonces

$$\hat{P} = \sum_p \sum_q | \chi_p \rangle (S^{-1})_{pq} \langle \chi_q | \quad (\text{A.8})$$

y la representación espectral es

$$\begin{aligned} \hat{P} \hat{O} \hat{P} &= \sum_{pq} \sum_{rs} | \chi_p \rangle (S^{-1})_{pr} \langle \chi_r | \hat{O} | \chi_s \rangle (S^{-1})_{sq} \langle \chi_q | \\ &= \sum_{pq} | \chi_p \rangle S^{-1} O S^{-1} \langle \chi_q | \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Puesto que la base $\{\chi_p\}$ no es completa, la representación espectral no es equivalente al operador original pero todavía puede ser una aproximación aceptable. Por ejemplo, si el efecto del operador \hat{O} está limitado a corto alcance y las funciones orbitales ϕ y ψ son combinaciones lineales de $\{\chi_p\}$ $\hat{P} \hat{O} \hat{P}$ puede ser un buen sustituto de \hat{O} en el cálculo de la integral I.

Referencias.

1. J.A. Mejías, Tesis de Licenciatura. Universidad de Sevilla. 1992.
2. McWeeny, *Proc. Roy. Soc. A* **253**, 242 (1959); R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960); M. Kleiner y R. McWeeny, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 476 (1973); R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, (Academic Press, London (1989)).
3. A.C. Hurley, J.E. Lennard-Jones y J.A. Pople, *Proc. R. Soc. Lond. A* **220**, 446 (1953).
4. R.G. Parr, F.O. Ellison y P.G. Lykos, *J. Chem. Phys.* **24**, 1106 (1956).
5. S. Wilson, *J. Chem. Phys.* **64**, 1692 (1976).
6. T. Arai, *J. Chem. Phys.* **33**, 95 (1960).
7. P.O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **35**, 79 (1961).
8. S. Huzinaga y A.A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971).
9. S. Huzinaga, D. Williams y A.A. Cantu., *Adv. Quantum Chem.* **7**, 1987 (1973).
10. T.L. Gilbert. En: P.O. Löwdin y Pullman (eds.) *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, Academic Press, New York, 1964, p. 57.
11. W.H. Adams, *J. Chem. Phys.* **34**, 89 (1961); **37**, 2009 (1962); **42**, 4030 (1965).
12. S.F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960).
13. S.F. Boys y J.M. Foster, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960).
14. A.B. Kunz y D.L. Klein, *Phys. Rev. B*, **17**, 4614 (1978).
15. O. Matsuoka, *J. Chem. Phys.* **66**, 1245 (1977).
16. M.H. McAdon y W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **91**, 2607 (1987).
17. V. Bonifacic y S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **60**, 2779 (1974).
18. P.J. Hay y W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
19. Ph. Durand y J.C. Barthelat. En: O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner y J.P. Malrieu (eds.) *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, Vol.

- II, D. Reidel, Dordrecht-Holland, 1976, p. 91.
20. L.R. Kahn, P. Baybutt y D.G. Thrular, *J. Chem. Phys.* **65**, 3826 (1976).
21. Ph. Durand y J.C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
22. K. Otha, Y. Yoshioka, K. Morokuma y K. Kitaura, *Chem. Phys. Lett.* **101**, 12 (1983).
23. S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiarán y M. Klodukowski, *J. Chem. Phys.* **86**, 2132 (1987).
24. L. Seijo, Z. Barandiarán y S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **91**, 7011 (1989).
25. Z. Barandiarán y L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
26. L. Seijo y Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **94**, 8158 (1991).
27. V. Luaña y L. Pueyo, *Phys. Rev. B* **39**, 11093 (1989).
28. V. Luaña y L. Pueyo, *J. Chem. Phys.* **90**, 6409 (1989).
29. M.A. Nygren, L.G.M. Pettersson, Z. Barandiarán y L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **100**, 2010(1994).
30. J.A. Mejías y J.F. Sanz, *J. Chem. Phys.* **99**, 1255 (1993).
31. J.A. Mejías y J.F. Sanz, *Theochem*.
32. R. Colle, A. Curioni y O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta.* **86**, 451 (1993).
33. S. Katsuki, *J. Chem. Phys.* **98**, 451 (1993).

Capítulo 2

Potenciales Modelo Compactos Para Cálculos *ab initio*

de Cluster Inmerso.

Formulación Básica.

2.1 Introducción.

En este capítulo se presentan algunas aportaciones a los métodos que permiten describir mecano-cuánticamente fenómenos locales que ocurren en sistemas extendidos. Se supondrá que se cumple la condición de Huzinaga: localización de soluciones canónicas en el grupo activo. Asimismo, supondremos que el entorno es fácilmente localizable y no solapante. Para la evaluación de las interacciones cluster-entorno se recurrirá a técnicas de simulación por parametrización directa.

Tal como se explicó en el capítulo de introducción, en las ecuaciones de Huzinaga se requiere cierta condición de ortogonalidad entre el cluster y su entorno. Esta condición se introduce en el Hamiltoniano del cluster a través de operadores de proyección cuya expresión matemática se ha deducido suponiendo una descripción monodeterminantal del cluster. Cuando se realicen cálculos post-Hartree-Fock para el cluster no hay problemas con las condiciones de ortogonalidad cluster-entorno una vez que el operador de proyección se ha incluido en el hamiltoniano del cluster y los orbitales, obtenidos en la etapa Hartree-Fock, no se modifican en tratamientos posteriores, tal como ocurre en cálculos de interacción de configuraciones y perturbacionales. Sin embargo no se ha encontrado ninguna demostración rigurosa de la forma funcional de dicho operador de proyección para la obtención de funciones de onda multiconfiguracionales autoconsistentes.

Tres son las aportaciones que se presentan en este capítulo. En primer lugar, escribiremos una ecuación general que permite la optimización de orbitales del cluster al nivel multiconfiguracional autoconsistente (MCSCF). Las únicas restricciones son la descripción congelada del entorno y la ortogonalidad fuerte cluster-entorno. Cuando los grupos del entorno se representan por funciones de onda monodeterminantales aparecen nuevas simplificaciones. En este caso se demuestra que el operador de proyección que se deduce para una función de onda Hartree-Fock del cluster es también válido para la descripción MCSCF.

En segundo lugar se presentan potenciales modelo compactos: el potencial debido a un grupo del entorno se escribe como contribuciones de largo y corto alcance. Para el largo alcance se utiliza un operador local simple y para el corto alcance una representación

espectral no diagonal. Esto permite una parametrización directa del potencial modelo y su utilización de forma conveniente desde el punto de vista computacional.

En tercer lugar presentamos las primeras derivadas analíticas de la geometría respecto a desplazamientos nucleares del cluster.

2.2. Formulación general.

Supongamos que nuestro sistema esta formado por un cluster, un grupo de núcleos y electrones activos que son los principales responsables de las propiedades locales que nos interesan, y por un grupo de núcleos y electrones que actúan como espectadores del fenómeno local y cuya descripción es conocida a priori. Atendiendo a las ideas de separabilidad electrónica puede adoptarse la siguiente función de onda para describir todo el sistema^{1,2,3}.

$$\Phi = M \hat{A} [\Phi^{clus} \Phi^{env}] \quad (1)$$

Donde M es un factor de normalización y \hat{A} es un operador que hace a la función de onda antisimétrica para el intercambio de electrones entre el cluster y el entorno. Φ^{clus} es una función de grupo que representa a los N_C electrones del cluster y se utiliza para el cálculo de las propiedades locales. Esta función es, en general, una combinación lineal de determinantes de Slater que se construyen a partir de un conjunto de spin-orbitales del cluster $\{\psi^{clus}\}$. ψ^{env} es una función de onda de grupo que describe a los electrones del entorno. Es de esperar que Φ^{env} no se modifique apreciablemente por pequeños cambios que tienen lugar en el grupo activo. Normalmente, Φ^{env} puede aproximarse por un producto antisimétrico de funciones de grupo que representan a los N_A electrones del grupo A, los N_B electrones del group B, ... ($\Phi^{env}_A, \Phi^{env}_B, \dots$) que son, en general, combinaciones lineales de determinantes de Slater que se construyen a partir de spin-orbitales: $\{\psi_i^A\}$ for Φ^{env}_A , $\{\psi_i^B\}$ for Φ^{env}_B , etc.

Desde el punto de vista matemático es conveniente elegir todas las funciones de grupo de forma que cumplan las condiciones de ortogonalidad fuerte^{1,4-6}, es decir

$$\int \Phi^{clus}(1,i,j,\dots)^* \Phi_A^{env}(1,k,l,\dots) d\vec{x}_1 = 0 \quad (2)$$

esta condición se cumple también para cualquier par de funciones de grupo del entorno. Puede demostrarse que una condición suficiente para que se cumplan estas condiciones es la mutua ortogonalidad entre los diferentes conjuntos de spin-orbitales^{5,7,8}.

$$\langle \psi_k^{clus} | \psi_i^A \rangle = 0 \quad (3.1)$$

$$\langle \psi_i^A | \psi_j^B \rangle = 0 \quad (3.2)$$

En este caso, podemos escribir la energía total del sistema como

$$E = E_{clus} + E_{env} + E_{clus-env} \quad (4)$$

el primer término es $E_{clus} = \langle \Phi^{clus} | \hat{H}^{clus} | \Phi^{clus} \rangle$, donde \hat{H}^{clus} es el Hamiltoniano para el cluster aislado, que no contiene componentes dependientes del entorno. E_{env} es de poca importancia cuando centramos nuestro interés en propiedades locales del grupo activo. Si los orbitales del entorno permanecen congelados E_{env} es constante, en cuyo caso su valor es irrelevante para la geometría de equilibrio del cluster, que depende sólo de $E_{clus} + E_{clus-env}$. Finalmente, la energía de interacción entre el cluster y su entorno es

$$E_{clus-env} = \langle \Phi^{clus} | \hat{V}^{env} | \Phi^{clus} \rangle + \sum_{I \in env} \langle \Phi_I^{env} | -\sum_{J=1}^{N_I} \sum_{\alpha \in clus} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha j}} | \Phi_I^{env} \rangle + \sum_{\alpha \in clus} \sum_{I \in env} \sum_{\beta \in I} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha \beta}} \quad (5)$$

El primer, segundo y tercer términos de la parte derecha de la ecuación (5) representan la interacción entre los electrones del cluster y el entorno, la interacción entre los electrones del entorno y los núcleos del cluster, y la interacción entre núcleos del cluster y del entorno, respectivamente. El operador de interacción \hat{V}^{env} viene dado por

$$\hat{V}^{env}(1,2,\dots,N_c) = \sum_{i \in clus} \hat{V}^{env}(i) = \sum_{i \in clus} \sum_{I \in env} \hat{V}^I(i) \quad (6)$$

donde

$$\hat{V}^I(i) = - \sum_{\alpha \in I} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \hat{J}^I(i) - \hat{K}^I(i) \quad (7)$$

\hat{J}^I y \hat{K}^I son operadores de Coulomb y de intercambio que representan al potencial debido a los electrones del grupo I.

$$\hat{J}^I(i) = \int \frac{1}{r_{1i}} \rho^I(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (8.1)$$

$$\hat{K}^I(i) = \int \frac{1}{r_{1i}} \hat{p}(\vec{x}_1, \vec{x}_i) \rho^I(\vec{x}_1; \vec{x}_i) d\vec{x}_1 \quad (8.2)$$

$\rho^I(\vec{x}_1; \vec{x}_i)$ es la función densidad monoeléctrica del grupo I y $\hat{p}(\vec{x}_1; \vec{x}_i)$ es el operador que permuta las coordenadas de los electrones $1 \in I$ y $i \in cluster$.

Es conveniente definir la energía efectiva del cluster

$$\begin{aligned} E_{eff} &= E_{clus} + E_{clus-env} \\ &= E_{clus} + \langle \Phi^{clus} | \hat{V}^{env} | \Phi^{clus} \rangle + \sum_{\alpha \in clus} \sum_{I \in env} \sum_{\beta \in I} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (9)$$

Esta cantidad puede escribirse también como

$$E_{eff}^{clus} = \langle \Phi^{clus} | \hat{H}_{eff}^{clus} | \Phi^{clus} \rangle \quad (10)$$

donde el Hamiltoniano efectivo del cluster es

$$\hat{H}_{eff}^{clus} = \sum_{i \in clus} \hat{h}_{eff}^{clus}(i) + \frac{1}{2} \sum_{ij \in A} \frac{1}{r_{ij}} \quad (11)$$

y el operador de interacción cluster-entorno se ha incorporado a los términos monoeléctricos usuales

$$\hat{h}_{eff}^{clus}(i) = \hat{h}^{clus}(i) + \sum_{I \in env} [\hat{J}^I(i) - \hat{K}^I(i) - \sum_{\alpha \in I} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}}] \quad (12)$$

$\hat{h}^{clus}(i)$ es el operador monoeléctrico usual para el cluster aislado.

Consideremos la siguiente función de onda multiconfiguracional para el cluster

$$\Phi^{clus} = \sum_k C_k \Phi_k^{clus} \quad (13)$$

Para obtener la mejor Φ^{clus} construimos el siguiente funcional

$$L = E_{eff}^{clus} + \sum_{ij \in clus} \epsilon_{ij} (\delta_{ij} - \langle \psi_i^{clus} | \psi_j^{clus} \rangle) + \sum_{I \in env} \sum_{j \in I} \lambda_{ij}^I \langle \psi_i^{clus} | \psi_j^I \rangle \quad (14)$$

donde las condiciones de ortogonalidad usual, ecuación (3.2), y la ortogonalidad fuerte, ecuación (3.1), se incluyen a través de la técnica de los multiplicadores de Lagrange.

Podemos optimizar Φ^{clus} respecto a los coeficientes CI, $\{C_k\}$ y los spin-orbitales

Formulación General.

$\{\psi_k^{clus}\}$. Para hacer a L estacionario respecto a variaciones de los coeficientes CI es necesario satisfacer ecuaciones seculares en las que el Hamiltoniano usual se sustituye por el Hamiltoniano efectivo dado en la ecuación (11)

$$H_{eff}^{clus} C = E C \quad (15)$$

donde

$$(H_{eff}^{clus})_{ij} = \langle \phi_i^{clus} | \hat{H}_{eff}^{clus} | \phi_j^{clus} \rangle \quad (16)$$

y C es un vector que contiene a los coeficientes CI que intervienen en Φ^{clus} .

La optimización de L para variaciones de los spin-orbitales del cluster nos lleva a las siguientes ecuaciones tipo MCSCF

$$\sum_{s \in clus} \hat{F}_{rs}^{eff} | \psi_s^{clus} \rangle = \sum_{s \in clus} \epsilon_{sr} | \psi_s^{clus} \rangle + \sum_{I \in env} \sum_{t \in I} \lambda_{tr}^I | \psi_t^I \rangle \quad (all\ r \in clus) \quad (17)$$

donde \hat{F}_{rs}^{eff} es un operador monoeléctrico definido por

$$\hat{F}_{rs}^{eff}(1) = \gamma_{sr} \hat{h}_{eff}^{clus}(i) + \sum_{t,u} \Gamma_{su,rt} \hat{V}_{tu}^{clus}(1) \quad (18)$$

en el que $\hat{V}_{tu}^{clus}(1)$ es el potencial de un electrón en el punto 1 en el campo creado por la distribución de cargas $\psi_i^{clus*}(2)$ $\psi_u^{clus}(2)$, γ_{sr} y $\Gamma_{su,rt}$ son elementos de las matrices densidad mono y bielectrónicas, respectivamente.

Podemos tratar con los multiplicadores de Lagrange λ_r^I a través de la técnica del operador de acoplamiento de Huzinaga⁹. Es fácil demostrar que

$$\lambda_r^I = \sum_{s \in \text{clus}} \langle \psi_r^I | \hat{F}_{rs}^{\text{eff}} | \psi_s^{\text{clus}} \rangle \quad (19)$$

Si \hat{Q}^{env} es el operador de proyección sobre el subespacio definido por los orbitales del entorno

$$\hat{Q}^{\text{env}} = \sum_{I \in \text{env}} \hat{Q}^I = \sum_{I \in \text{env}} \sum_{i \in I} | \psi_i^I \rangle \langle \psi_i^I | \quad (20)$$

entonces, las ecuaciones (19) y (20) nos permiten escribir la ecuación (17) como

$$\sum_{s \in \text{clus}} (1 - \hat{Q}^{\text{env}}) \hat{F}_{rs}^{\text{eff}} | \psi_s^{\text{clus}} \rangle = \sum_{s \in \text{clus}} \epsilon_{sr} | \psi_s^{\text{clus}} \rangle \quad (21)$$

En general, el conjunto de operadores $(1 - \hat{Q}^{\text{env}}) \hat{F}_{rs}^{\text{eff}}$ no es hermítico, pero gracias a las condiciones de ortogonalidad fuerte

$$\hat{Q}^{\text{env}} | \psi_s^{\text{clus}} \rangle = 0 \quad (22)$$

y podemos escribir la ecuación (21) de la siguiente forma hermítica equivalente

$$\sum_{s \in \text{clus}} [\hat{F}_{rs}^{\text{eff}} - \{ \hat{Q}^{\text{env}}, \hat{F}_{rs}^{\text{eff}} \}] | \psi_s^{\text{clus}} \rangle = \sum_{s \in \text{clus}} \epsilon_{sr} | \psi_s^{\text{clus}} \rangle \quad (23)$$

donde las llaves significan anticonmutación, es decir $\{ \hat{Q}^{env}, \hat{F}_{rs}^{eff} \} = \hat{Q}^{env} \hat{F}_{rs}^{eff} + \hat{F}_{rs}^{eff} \hat{Q}^{env}$.

La ecuación (23) es muy general ya que sólo se ha asumido que la función de onda del cluster es tipo MCSCF y que los orbitales del entorno están congelados. A pesar de esto, esta ecuación presenta dos inconvenientes. En primer lugar, \hat{Q}^{env} es un operador no local, de forma complicada cuando el número de electrones es grande. En segundo lugar, el uso de los operadores de Coulomb e intercambio de interacción cluster-entorno, ecuaciones (8.1) y (8.2), requiere la evaluación de integrales bielectrónicas y la aplicabilidad de la ecuación (23) a sistemas grandes está limitada por motivos prácticos. Para tratar con estos problemas es conveniente analizar el efecto de \hat{F}_{rs}^{eff} cuando actúa sobre los spin-orbitales del entorno

$$\begin{aligned} \hat{F}_{rs}^{env} | \psi_t^I \rangle = & [\gamma_{sr} (\hat{T} + \hat{N}^A + \sum_{J \in env} (\hat{N}^J + \hat{J}^J - \hat{K}^J)) \\ & + \sum_{t,\mu} \Gamma_{su,rt} \hat{V}_{su}^{rt}] | \psi_t^I \rangle \quad (I, J \in env, t \in I) \end{aligned} \quad (24)$$

donde \hat{T} y \hat{N} son operadores de energía cinética y atracción nuclear, respectivamente. Si se desprecia el efecto sobre $| \psi_t^I \rangle$ de cualquier operador no centrado en I podemos escribir

$$\hat{F}_{rs}^{eff} | \psi_t^I \rangle \approx \gamma_{sr} \hat{F}^I | \psi_t^I \rangle \quad (25)$$

donde se ha definido un operador de Fock para el subsistema I

$$\hat{F}^I = \hat{T} + \hat{N}^I + \hat{J}^I - \hat{K}^I \quad (26)$$

Esta aproximación es consistente con la suposición inicial de entorno débilmente perturbado por la presencia del cluster.

Si se eligen los spin-orbitales del grupo I como autofunciones del operador de Fock

\hat{F}^I , es decir, si la función de onda del grupo I es del tipo Hartree-Fock, entonces

$$\hat{F}_{rs}^{eff} | \psi_t^I \rangle = \gamma_{sr} \epsilon_t^I | \psi_t^I \rangle \quad (27)$$

y se cumple la siguiente relación de conmutación

$$[\hat{Q}^I, \hat{F}_{rs}^{eff}] = 0 \quad (28)$$

lo que, a su vez, nos permite escribir

$$\begin{aligned} \hat{Q}^{env} \hat{F}_{rs}^{eff} &= \hat{F}_{rs}^{eff} \hat{Q}^{env} = \gamma_{sr} \sum_I \hat{F}^I \hat{Q}^I \\ &= \gamma_{sr} \sum_{I \in env} \sum_{t \in I} | \psi_t^I \rangle \epsilon_t^I \langle \psi_t^I | \end{aligned} \quad (29)$$

y la ecuación (21) se transforma en

$$\begin{aligned} \sum_{s \in clus} [\hat{F}_{rs}^{eff} - \gamma_{rs} \sum_{I \in env} \sum_{t \in I} | \psi_t^I \rangle \epsilon_t^I \langle \psi_t^I |] | \psi_s^{clus} \rangle \\ = \sum_{s \in clus} | \psi_s^{clus} \rangle \epsilon_s^{clus} ; (r \in clus) \end{aligned} \quad (30)$$



De esta forma es posible definir un conjunto de operadores monoeléctricos MCSCF modificados, $\{ \hat{F}_{rs}^{eff} \}$, que incorporan las condiciones de ortogonalidad fuerte a través de operadores de proyección

$$\sum_{s \in clus} \hat{F}_{rs}^{eff} |\psi_s^{clus}\rangle = \sum_{s \in clus} |\psi_s^{clus}\rangle \epsilon_s^{clus}; (r \in clus) \quad (31)$$

donde

$$\hat{F}_{rs}^{eff} = \gamma_{rs} \hat{h}^{eff} + \sum_{tu} \Gamma_{su,rt} \hat{V}_{su}^{clus} \quad (32)$$

y

$$\hat{h}^{eff} = \hat{h} + \sum_{I \in env} (\hat{J}^I - \hat{K}^I + \hat{P}^I) \quad (33)$$

el operador \hat{P}^I es

$$\hat{P}^I = - \sum_{i \in I} |\psi_i^I\rangle \epsilon_i^I \langle \psi_i^I| \quad (34)$$

Las ecuaciones (31)–(34) permiten obtener variacionalmente la mejor función de onda del cluster cuando los grupos congelados del entorno se describen a través de funciones de onda tipo Hartree–Fock.

2.3. Potenciales modelo compactos para capas cerradas.

En muchos casos de interés, el entorno está formado por grupos con capas cerradas que pueden describirse adecuadamente por funciones de onda Hartree–Fock.

$$\Phi^I = | \phi_1 \alpha \phi_1 \beta \dots \phi_{\frac{N_I}{2}} \alpha \phi_{\frac{N_I}{2}} \beta \rangle \quad (35)$$

entonces es posible escribir los operadores de interacción cluster-entorno de la siguiente forma

$$\hat{J}^I = \int \frac{1}{r_{12}} D^I(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 [\alpha(s_2) \alpha^*(s_2) + \beta(s_2) \beta^*(s_2)] ds_2 \quad (36)$$

$$\hat{K}^I = \int \frac{1}{r_{12}} \hat{p}(1,2) D^I(\vec{r}_2; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 [\alpha(s_2) \alpha^*(s_1) + \beta(s_2) \beta^*(s_2)] ds_2 \quad (37)$$

$D^I(\vec{r}_2; \vec{r}_2)$ es una función densidad definida a partir de los orbitales moleculares doblemente ocupados

$$D^I(\vec{r}_2; \vec{r}_2) = \sum_{i \in I} \phi_i(\vec{r}_2) \phi_i^*(\vec{r}_2) \quad (38)$$

Siguiendo la idea de los métodos de potenciales modelo de entorno ab initio¹⁰ y de potenciales modelo de grupo¹¹, los operadores de interacción entre subsistemas (que llevan a cálculos que requieren mucho tiempo y memoria) se sustituyen por representaciones eficientes y precisas, que se obtienen de los operadores originales directamente; es decir, sin el uso de parámetros ajustables. La técnica usual para el operador de Coulomb es ajustar la densidad electrónica o directamente el potencial a través de un funcional que depende sólo de una coordenada radial en el caso de potenciales modelo de iones así como de coordenadas angulares en el caso de potenciales modelo de grupos no esféricos. Sin embargo, en este último caso, la obtención de una función local simple que describa el potencial con precisión no es tan directo como para el caso de potenciales radiales. Se ha demostrado que, en tales casos, las dificultades pueden superarse utilizando una representación espectral si el potencial

es de corto alcance. Para ello es útil escribir el potencial total creado por el grupo I

$$\hat{W}^I = \hat{J}^I - \hat{K}^I - \sum_{\alpha \in I} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \hat{P}^I \quad (39)$$

como la suma de contribuciones de corto y largo alcance

$$\hat{W}^I = \hat{W}_{S.R.}^I + \hat{W}_{L.R.}^I \quad (40)$$

Un electrón situado lejos del grupo I siente una distribución multipolar de carga. Por tanto, podemos escribir el término de largo alcance como

$$\hat{W}_{L.R.}^I = \frac{q_I}{r} + \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}}{r^3} + \dots \quad (41)$$

Cuando el electrón se aproxima al grupo I aparecen efectos adicionales (intercambio, repulsión de Pauli y desviación del potencial electrostático respecto a la serie multipolar finita) y debe introducirse el potencial de corto alcance. Se utilizará una representación espectral no diagonal para simular este operador de corto alcance, que en una determinada base, $\{ \chi_i^I \}$, puede escribirse como

$$\hat{W}_{S.R.}^{I,n.l.} = \hat{O}_I \hat{W}_{S.R.}^I \hat{O}_I \quad (42)$$

donde \hat{O}_I es el operador de proyección sobre esa base generalmente no ortogonal

$$\hat{O}_I = \sum_{ij} | \chi_i^I \rangle (S^{\chi^I})_{ij} \langle \chi_j^I | \quad (43)$$

S^x es la matriz de solapamiento sobre dicha base y $\hat{W}_{S.R.}^I$ se define en la ecuación (40), es decir

$$\hat{W}_{S.R.}^I = \hat{W}^I - \hat{W}_{L.R.}^I \quad (44)$$

Con este esquema hay cierta arbitrariedad en la selección de la base de representación, $\{\chi_i^I\}$. Una elección conveniente es el conjunto de gaussianas primitivas utilizadas para la obtención de los orbitales del grupo I, $\{\psi_i^I\}$. Es de esperar que los errores debidos al truncamiento de la base de representación sean pequeños en cuanto el potencial es de corto alcance.

En este trabajo nos ocuparemos principalmente de potenciales representativos de entornos iónicos. En este caso el potencial del grupo I puede escribirse en la siguiente forma compacta

$$\hat{W}^I = \sum_{ij} |\chi_i^I\rangle C_{ij}^I \langle \chi_j^I| + \frac{q_I}{r} \quad (45)$$

donde se han despreciado términos dipolares y superiores en las contribuciones de largo alcance, ecuación (41), y los potenciales de corto alcance de Coulomb, intercambio y de proyección contribuyen al conjunto de coeficientes $\{C_{ij}^I\}$.

2.4. Gradientes analíticos con potenciales modelo compactos.

Para optimizar geometrías de puntos estacionarios del cluster se han implementado las primeras derivadas analíticas para los potenciales modelo dados en la ecuación (45).

A partir de la ecuación (9), la primera derivada de la energía efectiva del cluster respecto a la coordenada q_β ($q = x, y, z$ y β indica alguno de los núcleos del cluster) puede escribirse como

$$\frac{\partial E_{eff}^{clus}}{\partial q_{\beta}} = \frac{\partial E_{clus}}{\partial q_{\beta}} + \frac{\partial E_{clus-env}}{\partial q_{\beta}} \quad (46)$$

No nos ocuparemos del primer término de la parte derecha de la ecuación (46) ya que se calcula en los programas standard para cálculos moleculares para distintos tipos de funciones de onda. El segundo término aparece de contribuciones de interacción entre electrones y núcleos del cluster con el entorno.

$$\frac{\partial E_{clus-env}}{\partial q_{\beta}} = \frac{\partial}{\partial q_{\beta}} \langle \Phi^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \Phi^{clus} \rangle + \frac{\partial}{\partial q_{\beta}} \sum_{\alpha \in clus} Z_{\alpha} \sum_{I \in env} \hat{V}^I(R_{\alpha}) \quad (47)$$

donde $\hat{V}^I(R_{\alpha})$ es el potencial electrostático total en la posición del núcleo β del cluster debido al grupo I.

La segunda contribución a la parte derecha de la ecuación (47) puede evaluarse fácilmente como

$$\sum_{\alpha \in clus} Z_{\alpha} \sum_{I \in env} \frac{\partial \hat{V}^I(R)}{\partial q_{\beta}} \Big|_{R=R_{\beta}} = \sum_{\alpha \in clus} Z_{\alpha} \sum_I F_q^I(R_{\beta}) \quad (48)$$

F_q^I es la componente q ($=x,y,z$) del campo eléctrico creado por el grupo I en la posición del núcleo β .

No hay contribuciones de Hellman–Feymann para el primer término ya que \hat{W}^I no depende de la geometría del cluster, es decir, $\langle \Phi^{clus} | \frac{\partial}{\partial q_{\beta}} \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \Phi^{clus} \rangle = 0$, y por tanto

podemos escribir

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q_\beta} \langle \Phi^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \Phi^{clus} \rangle &= \langle \frac{\partial \Phi^{clus}}{\partial q_\beta} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \Phi^{clus} \rangle \\ &+ \langle \Phi^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \frac{\partial \Phi^{clus}}{\partial q_\beta} \rangle \end{aligned} \quad (49)$$

Pueden obtenerse expresiones simples para esta derivada si utilizamos los orbitales del cluster y la matriz densidad de primer orden

$$\langle \Phi^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \Phi^{clus} \rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij} \langle \psi_i^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \psi_j^{clus} \rangle \quad (50)$$

Por tanto

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q_\beta} \langle \Phi^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \Phi^{clus} \rangle &= \sum_{ij} \frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial q_\beta} \langle \psi_i^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \psi_j^{clus} \rangle \\ &+ \sum_{ij} \gamma_{ij} \frac{\partial}{\partial q_\beta} \langle \psi_i^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \psi_j^{clus} \rangle \end{aligned} \quad (51)$$

De nuevo no tenemos que ocuparnos de la primera contribución a la parte derecha de la ecuación (51) ya que se han añadido las contribuciones de potencial modelo al hamiltoniano monoeléctrico. Podemos introducir nuevas simplificaciones si tenemos en cuenta que

$$\langle \psi_i^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \frac{\partial \psi_j^{clus}}{\partial q_\beta} \rangle = \langle \frac{\partial \psi_j^{clus}}{\partial q_\beta} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \psi_i^{clus} \rangle \quad (52)$$

y al contraer los índices ficticios i y j pueden intercambiarse

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \gamma_{ij} \frac{\partial}{\partial q_{\beta}} \langle \psi_i^{clus} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \psi_j^{clus} \rangle = \\ 2 \sum_{ij} \gamma_{ij} \langle \frac{\partial \psi_i^{clus}}{\partial q_{\beta}} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \psi_j^{clus} \rangle \end{aligned} \quad (53)$$

Finalmente, las integrales que parecen en la parte derecha de la ecuación (53) se obtienen de las integrales en la base de orbitales atómicos

$$\langle \frac{\partial \psi_i^{clus}}{\partial q_{\beta}} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \psi_j^{clus} \rangle = \sum_{k,l} U_{ki}^{clus*} U_{lj}^{clus} \langle \frac{\partial \chi_k^{clus}}{\partial q_{\beta}} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \chi_l^{clus} \rangle \quad (54)$$

$\{ U_{ki}^{clus} \}$ son los coeficientes de los orbitales moleculares del cluster.

Las integrales $\langle \frac{\partial \chi_k^{clus}}{\partial q_{\beta}} | \sum_{I \in env} \hat{W}^I | \chi_l^{clus} \rangle$ contienen contribuciones de corto y largo

alcance. Las primeras son

$$\langle \frac{\partial \chi_k^{clus}}{\partial q_{\beta}} | \hat{W}_{S.R.}^{I,n.l.} | \chi_l^{clus} \rangle = \sum_{u,v} \langle \frac{\partial \chi_k^{clus}}{\partial q_{\beta}} | \chi_u^I \rangle C_{uv}^I \langle \chi_v^I | \chi_l^{clus} \rangle \quad (55)$$

y las segundas pueden escribirse como

$$\langle \frac{\partial \chi_k^{clus}}{\partial q_{\beta}} | \hat{W}_{L.R.}^I | \chi_l^{clus} \rangle = \langle \frac{\partial \chi_k^{clus}}{\partial q_{\beta}} | \frac{q_{\gamma}}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} | \chi_l^{clus} \rangle \quad (56)$$

Por tanto, el uso de potenciales modelo compactos, ecuación (45), permite, no sólo obtener fácilmente la función de onda y energía efectiva del cluster, sino también evaluar de una forma simple las primeras derivadas geométricas en términos de integrales de interacción

con cargas y de solapamientos y de sus primeras derivadas respecto a las coordenadas de los núcleos del cluster.

Para la evaluación de estas integrales en la base de orbitales atómicos se ha usado la cuadraturas de Dupuis, Rys y King^{12,13} y de Gauss-Hermite; con la excepción de las derivadas de las integrales de solapamiento, para las que se han utilizado las fórmulas recursivas dadas por Obara y Saika y la expresión de la derivada de una función gaussiana en términos de funciones que no incluyen momentos angulares superiores¹⁴. También se ha aprovechado el uso de la simetría molecular para obtener algoritmos eficientes.

2.5. Resumen.

En este capítulo se ha presentado una formulación general para determinar la función de onda de un cluster, en la que el efecto del entorno se introduce a través de potenciales modelo. La ecuación general, ec. (23), basada en la Teoría de Separabilidad de sistemas con muchos electrones de McWeeny y Huzinaga, permite obtener los orbitales moleculares del cluster a nivel MCSCF. Esta ecuación nos asegura la ortogonalidad fuerte entre grupos a través de un operador de proyección tipo Huzinaga cuando las funciones de onda de los grupos del entorno son del tipo Hartree–Fock. En este caso, pueden obtenerse potenciales modelo para grupos que se escriben como la suma de contribuciones de largo y corto alcance. Para el término de corto alcance se ha utilizado una representación espectral no diagonal. Este procedimiento da lugar a una forma compacta del potencial modelo (CMP) eficiente computacionalmente porque (i) es fácil de obtener de forma automática, (ii) implica la evaluación de integrales simples cuando se utilizan bases gaussianas y (iii) sólo se añaden términos monoeléctricos al Hamiltoniano del cluster. Se han implementado las contribuciones de los CMPs al cálculo de la función de onda, la energía y sus gradientes a diferentes niveles de teoría (Hartree–Fock, MP2, CASSCF).

Referencias.

1. R. McWeeny, *Proc. Roy. Soc. A* **253**, 242(1959); R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335(1960); M. Kleiner y R. McWeeny, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 476(1973); R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, (Academic Press, London (1989)).
2. S. Huzinaga y A.A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543(1971).
3. S. Huzinaga, D. McWilliams y A.A. Cantu, *Adv. Quantum. Chem.* **7**, 187(1973).
4. A.C. Hurley, J.E. Lennard-Jones y J.A. Pople, *Proc. R. Soc. Lond. A* **220**, 446(1953).
5. R.G. Parr, F.O. Ellison y P.G. Lykos, *J. Chem. Phys.* **24**, 1106 (1956)
6. S. Wilson, *J. Chem. Phys.* **64**, 1962(1976).
7. T. Arai, *J. Chem. Phys.* **33**, 95(1960).
8. P.O. Lowdin, *J. Chem. Phys.* **35**, 79(1961).
9. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **51**, 3971(1969).
10. Z. Barandiarán y L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739(1988).
11. J.A. Mejías Romero y J. Fernández Sanz, *J. Chem. Phys.* **99**, 1255 (1993).
12. H.F. King y M. Dupuis, *J. Comput. Phys.* **21**, 144(1976).
13. M. Dupuis, J. Rys y H.F. King, *J. Chem. Phys.* **65**, 111(1976).
14. S. Obara y A. Saika, *J. Chem. Phys.* **84**, 3963(1986).

Capítulo 3

Modelos de cluster y polarización del entorno en el estudio de la desprotonación del agua sobre una superficie iónica.

3.1. Introucción.

3.1.1. Consideraciones acerca del tamaño del cluster.

La aplicación de la metodología antes expuesta al estudio de la fisi y quimisorción sobre superficies iónicas nos lleva a la elección de un grupo de electrones y núcleos, el cluster, que participan activamente en el proceso a describir. A modo práctico, podemos distinguir dos formas de participación: (i) participación en la reorganización electrónica y nuclear, es decir, en la ruptura y formación de enlaces y (ii) participación a través de efectos de polarización e interacciones débiles (dispersión, electrostática,...etc).

Todos los electrones y núcleos que participan en efectos del tipo (i) han de ser incluidos en el cluster. Para los grupos que participan en procesos del tipo (ii) la respuesta no es tan clara. Una polarización apreciable ha de contribuir significativamente a la energética del proceso a describir, por lo que "congelar" la nube electrónica de ese grupo sería una aproximación demasiado burda. Por otro lado, la inclusión en el cluster de estos vecinos próximos a la zona donde se da el proceso localizado puede llevarnos a cálculos demasiado costosos computacionalmente.

En este capítulo nos proponemos responder a dos preguntas:

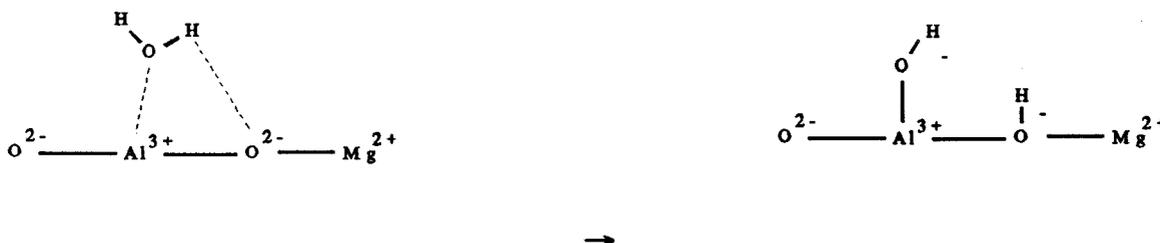
- 1) ¿ Es suficiente con incluir en el cluster los grupos que intervienen en la reorganización electrónica ?
- 2) ¿ Podemos estimar, con un coste computacional razonable, la contribución energética de la polarización del entorno ?

Para buscar la respuestas a estas dos preguntas estudiaremos la desprotonación de una molécula de agua sobre un par de iones $Al^{3+}-O^{2-}$ en la superficie (100) del óxido de magnesio. Calcularemos geometrías y energías de desprotonación con dos tipos de cluster. También se investigará la inclusión de la polarización del entorno a través de una corrección perturbacional que se expondrá en la sección de metodología.

3.1.2. El modelo físico.

Es bien conocido que las superficies de los óxidos metálicos poseen propiedades

ácido-base que son importantes en catálisis heterogénea, ya que promueven la ruptura heterolítica de enlaces generalmente muy estables¹. Un ejemplo de tales reacciones ácido-base en superficie es la que se indica en el siguiente esquema.



Una molécula de agua interacciona con una superficie iónica. En este caso se trata de la superficie (001) del MgO, en la que hemos sustituido un ion Mg^{2+} por un ion Al^{3+} . Esta sustitución la hemos realizado para aumentar ligeramente la estabilidad de los productos. Los intentos de optimización de la geometría de estos productos sobre el par $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ nos llevaba nuevamente a una molécula de agua. Esto no es más que un reflejo de la estabilidad y relativa baja reactividad de una superficie perfecta y no polar como la (100) del MgO. Una vez que la molécula de agua queda fisisorbida sobre la posición del Al^{3+} puede perder un protón que se une a un óxido contiguo formándose, de esta manera, un OH^- anclado en la superficie y otro OH^- unido al catión aluminio.

Desde el punto de vista de nuestra aproximación teórica a la descripción de este proceso distinguimos, claramente, que el cluster de menor tamaño que da cuenta de la reorganización electrónica es el formado por la molécula de agua y el par $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ sobre el que se disocia el enlace O-H. El entorno de este grupo activo contribuye creando cierto potencial sobre los electrones y núcleos del cluster. Este entorno también responde, polarizándose, a la reorganización de carga que ocurre en la reacción. Esta polarización del entorno será considerable para los primeros vecinos que rodean el cluster y más importante para los aniones, muy polarizables, que para los cationes. Estas

consideraciones hacen pensar en la necesidad de incluir los cuatro óxidos más próximos al grupo activo si queremos describir correctamente la energética del proceso. Por tanto, un modelo adecuado para una buena descripción de la disociación debe ser el formado por la molécula de agua más el cluster AlO_5^{4-} . También se considerará el cluster $\text{AlO}_5\text{Mg}_4^+$, que contiene a los cinco cationes vecinos más próximos al par AlO .

Es bien conocido que en las reacciones isodésmicas, es decir, aquellas en las que se conserva el número de pares de electrones, la inclusión de la correlación electrónica no es esencial para obtener una descripción válida del proceso ya que no contribuye apreciablemente a la energía de la reacción. Por tanto, todos los cálculos que se presentan en este apartado se realizarán a nivel RHF. Obtendremos energías y geometrías de productos y reactivos utilizando tres tipos de clusters: uno pequeño, que contiene a la molécula de agua y al par $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$. El segundo tipo de cluster incorpora, además, los cuatro óxidos más próximos. El cluster de mayor tamaño se obtiene a partir del anterior más los cuatro cationes que rodean al óxido que participa en la disociación.

3.2. Método.

Una vez elegido el grupo activo, H_2OAlO^+ , $\text{H}_2\text{OAlO}_5^{7-}$ o $\text{H}_2\text{OAlO}_5\text{Mg}_4^+$, la función de onda para todo el sistema puede escribirse como

$$\Phi_{clus} = M \hat{A} \Phi_{clus} \prod_i \Phi_{\text{O}_i^{2-}} \prod_i \Phi_{\text{Mg}_i^{2+}} \quad (1)$$

donde Φ_{clus} es la función de onda para el cluster H_2OAlO^+ , $\text{H}_2\text{OAlO}_5^{7-}$ o $\text{H}_2\text{OAlO}_5\text{Mg}_4^+$ y el resto de funciones de grupo describen al entorno congelado. Las funciones de onda de los distintos subsistemas son determinantes RHF. Nos centraremos ahora en la evaluación perturbativa de la polarización del entorno.

Una vez que hemos optimizado variacionalmente la función de onda del cluster por el método discutido en el capítulo anterior, podemos preguntarnos cuál es el contenido físico de la energía obtenida. Los efectos introducidos son:

1) La repulsión de Pauli entre el cluster y su entorno. Esta contribución aparece, en nuestra aproximación, a través de las condiciones de ortogonalidad fuerte entre las funciones de onda de los diferentes subsistemas.

2) La energía de interacción electrostática, así como el intercambio debido a la antisimetría de la función de onda.

3) Puesto que la densidad electrónica del cluster se adapta al potencial creado por su entorno, la energía total también contiene a la energía de polarización del grupo activo por sus vecinos. Este efecto se introduce variacionalmente.

Las contribuciones ausentes son:

1) La polarización del entorno bajo el campo creado por el cluster.

2) Los efectos de correlación intra e intermoleculares. Estos últimos dan lugar a la energía de dispersión y a correcciones de orden superior que implican distorsiones simultáneas del grupo activo y su entorno.

Como ya hemos indicado, no nos preocuparemos de la energía de correlación. Sin embargo, introduciremos un método que nos permitirá evaluar eficientemente la polarización del entorno. Este método ha sido propuesto y aplicado al estudio de las interacciones intermoleculares por varios autores^{2,3} y como se verá a continuación se adapta muy bien a la aproximación de construcción por bloques.

Es conveniente fijar nuestra atención en un grupo del entorno, por ejemplo el I, descrito por una función de onda Φ_I . Hasta ahora hemos optimizado variacionalmente Φ_{clus} pero no hemos permitido excitaciones de los OMs ocupados en I. Podemos asignar ciertos OMs virtuales al grupo I, $\{\phi_i^I\}$, localizados en la región del espacio que dicho grupo ocupa y que son aproximadamente ortogonales a los OMs del cluster. Si permitimos excitaciones desde los OMs ocupados en I, $\{\phi_i^I\}$, hacia dicho conjunto de OMs virtuales la nueva función de onda del sistema, Φ' , puede escribirse, utilizando normalización intermedia, como

$$\Phi' = [1 + \sum_{i,j \in I} C_{ij} \hat{a}_i^* \hat{a}_j] \Phi \quad (2)$$

donde \hat{a}_i^* y \hat{a}_i son operadores de creación y aniquilación de un electrón en los OMs virtuales y ocupados del grupo I, respectivamente. Puesto que de esta forma sólo introducimos "monoexcitaciones localizadas" en el grupo I podemos escribir

$$\Phi' = M \hat{A} \Phi_{clus} \prod_{J \in I} \Phi_J [1 + \sum_{l \in I} C_{l,i} \hat{a}_l^* \hat{a}_i] \Phi_I \quad (3)$$

Si comenzamos la perturbación a partir de Φ , las monoexcitaciones localizadas en el grupo I son responsables de la polarización de dicho subsistema bajo el campo creado por el cluster. Esta energía de polarización inducida puede escribirse de la siguiente forma

$$E_{pol}^{(2)} = - \sum_{i,l} \frac{\langle \hat{a}_i^* \hat{a}_l \Phi_I | \hat{H} | \Phi_I \rangle^2}{\epsilon_i - \epsilon_l} = - \sum_{i,l \in I} \frac{\langle \phi_l | \hat{F} | \phi_i \rangle^2}{\epsilon_i - \epsilon_l} \quad (4)$$

El elemento matriz $\langle \phi_l | \hat{F} | \phi_i \rangle$ puede descomponerse como la siguiente suma

$$\begin{aligned} \langle \phi_l | \hat{F} | \phi_i \rangle = & \langle \phi_l | \hat{T} + \sum_{J \in I} \hat{W}_J + \hat{V}_I^{nuc} + \sum_{K \in I} (2 \hat{J}_K - \hat{K}_K) | \phi_i \rangle + \\ & \langle \phi_l | \sum_{l \in clus} n_l (\hat{J}_l - \frac{1}{2} \hat{K}_l) + \hat{V}_{clus}^{nuc} | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

El primer término es el operador de Fock para el sistema I y este se cancela debido al teorema de Brillouin si las funciones de onda de los distintos iones incorporan, de forma autoconsistente, los efectos de polarización mutua. Si se desprecian las integrales de intercambio entre subsistemas $\langle \phi_l | \hat{K}_l | \phi_i \rangle$ el segundo sumando es, esencialmente, la interacción de la densidad de transición $\phi_i \phi_l$ con el potencial electrostático creado por los núcleos y electrones del cluster. Un desarrollo multipolar

hace evidentes el campo eléctrico creado por el cluster sobre el grupo I, $F_{clus(I)}$, y el tensor de polarizabilidad dipolar de I, $\bar{\alpha}_I$

$$(\bar{\alpha}_I)_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{ocup.} \sum_{i'}^{virt.} \frac{\langle \phi_{i'} | r_\mu | \phi_i \rangle \langle \phi_i | r_\nu | \phi_{i'} \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} \quad (6)$$

donde μ y ν indican alguna de las componentes, x, y o z, de un vector posición. La energía de polarización puede escribirse como

$$E_{pol(I)}^{(2)} = - \frac{1}{2} F_{clus(I)} \bar{\alpha}_I F_{clus(I)} \quad (7)$$

Si suponemos simetría esférica para el grupo I esta expresión es aún más simple

$$E_{pol(I)}^{(2)} = - \frac{1}{2} \alpha_I | F_{clus(I)} |^2 \quad (8)$$

Por tanto, para la evaluación de la polarización del entorno sólo necesitamos, una vez optimizada Φ_{clus} , el campo eléctrico creado por el grupo activo sobre cada uno de sus vecinos y el tensor de polarizabilidad dipolar de cada uno de ellos.

3.3. Detalles del Cálculo.

3.3.1. El grupo activo.

Como ya se ha indicado, los clusters H_2OAlO^+ , $H_2OAlO_5^{7-}$ y $H_2OAlO_5Mg_4^+$ se describen con funciones de onda RHF. Hemos optimizado las geometrías correspondientes a reactivos y productos haciendo uso de los gradientes analíticos que contienen contribuciones de los CMPs. En estas optimizaciones de geometrías no se consideran efectos de polarización del entorno y las posiciones de los iones Al^{3+} y O^{2-} del cluster se fijan a los valores de las posiciones de los iones en una superficie ideal. Se utiliza la distancia Mg–O experimental⁴, 2.105 Å. Las bases atómicas utilizadas son: standard DZV con capa sp difusa adicional (O=0.10 y H=0.05) para hidrógeno y oxígeno; (3121/31) de Huzinaga para el catión magnesio⁵; (31211/311) de Huzinaga para aluminio⁵; y (52121/421) optimizada por Pachioni y col. para el óxido⁶.

3.3.2. El entorno.

Para el entorno se ha recurrido a una descripción puramente iónica. Cada subsistema está descrito por una función de onda RHF que se obtiene de un cálculo iterativo en el que se da cuenta de forma autoconsistente de la polarización mutua entre iones dentro del sólido. En primer lugar, se parte de una descripción de cada uno de los iones que forman al sistema. Esto nos permite obtener un primer conjunto de CMPs. Posteriormente optimizamos la función de onda de cada ion inmerso en el potencial creado por el resto de los iones. El efecto del entorno se representa a través de potenciales modelo para los primeros vecinos y un conjunto de cargas puntuales que reproducen el potencial de Madelung en la posición del ion activo. Esto nos permite tener unos CMPs mejorados. Este segundo paso se itera hasta que la descripción de cada uno de estos grupos no mejora de un paso a otro.

Para Mg^{2+} y O^{2-} se utilizan las mismas bases que para el cluster. La representación espectral del potencial de corto alcance de los CMPs se obtiene en las mismas bases gaussianas pero totalmente descontráidas. Las cargas de los iones se utilizan para obtener los potenciales de largo alcance.

Las polarizabilidades dipolares se obtienen de cálculos CPHF utilizando las bases gaussianas antes indicadas a las que se han añadido una capa de funciones difusas. En estos cálculos el entorno de los iones se representa de la misma forma que en el cálculo iterativo antes mencionado. Las polarizabilidades obtenidas son 1.843 Bohr^3 para el óxido y 0.121 Bohr^3 para el magnesio.

3.4. Resultados y discusión.

3.4.1. Geometrías.

En la tabla 1 se muestran algunos parámetros geométricos obtenidos para los reactivos y productos de la reacción de desprotonación con los tres tipos de cluster. Como ya hemos indicado, las optimizaciones de geometría se realizan sin incluir ningún tipo de relajación del entorno. Las geometrías obtenidas se representan en la figura 1. Las distancias O–H de la molécula de agua antes de disociarse son las que mejor

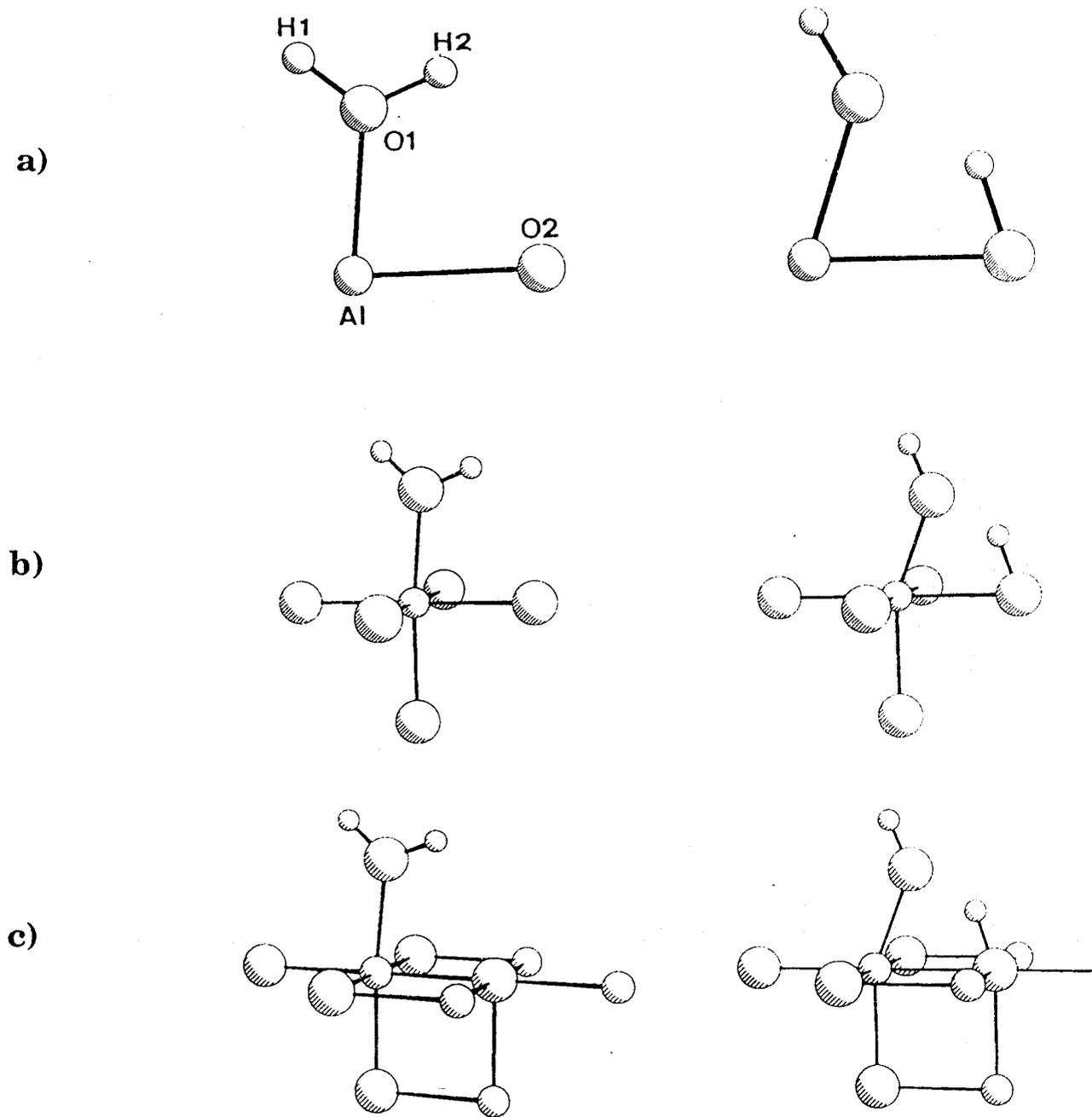


Figura 1. Geometrías para reactivos y productos. a) H_2OAlO^+ , b) $\text{H}_2\text{OAlO}_5^{7-}$ y c) $\text{H}_2\text{OAlO}_5\text{Mg}_4^+$.

coinciden para ambos tipos de clusters. La distancia O_1-Al en los productos es la que peor coincide para los tres clusters, pero aún así el error es menor que 0.1 Å. Por tanto, la polarización de las unidades O_4^{8-} o Mg_4^{8-} no es fundamental para describir adecuadamente la geometría del sistema.

Tabla 1. Algunas distancias interatómicas (en Å) para los clusters H_2OAlO^+ , $H_2OAlO_5^{7-}$ and $H_2OAlO_5Mg_4^+$ para reactivos y productos.

Cluster	$d(O_1-H_1)$	$d(O_1-H_2)$	$d(O_1-Al)$	$d(H_2-O_2)$
reactivos				
H_2OAlO^+	0.954	0.954	1.892	2.485
$H_2OAlO_5^{7-}$	0.952	0.954	1.991	2.551
$H_2OAlO_5Mg_4^+$	0.952	0.951	1.956	2.525
productos				
H_2OAlO^+	0.946	1.466	1.777	1.008
$H_2OAlO_5^{7-}$	0.946	1.340	1.875	1.007
$H_2OAlO_5Mg_4^+$	0.947	1.402	1.839	1.006

3.4.2. Energías.

Las energías de reacción obtenidas a nivel SCF y sin añadir correcciones de polarización son 20.55, 18.81 y 19.27 kcal/mol para los clusters H_2OAlO^+ , $H_2OAlO_5^{7-}$ y $H_2OAlO_5Mg_4^+$ respectivamente (ver Tabla 2). Los tres modelos predicen que la reacción es endotérmica. La repolarización de la unidad O_4^{8-} como respuesta a la nueva distribución de cargas que supone la disociación rebaja la endotermicidad de la reacción

Resultados y discusión.

en 1.74 kcal/mol ($\approx 9\%$ de la energía de reacción). Esto se debe a que la inclusión de los primeros vecinos polarizables hace que el sistema, una vez disociada la molécula de agua, reacomode algo mejor las nuevas cargas. No obstante, el uso de un cluster H_2OAlO^+ da una energía en buen acuerdo con la obtenida con el modelo $\text{H}_2\text{OAlO}_5^{7-}$. Para el cluster de mayor tamaño la energía de la reacción es también menor que para el cluster H_2OAlO^+ , pero ahora la diferencia es de 1.28 kcal/mol.

Tabla 2. Energías de reacción que incluyen diferentes efectos de polarización del entorno. Energías en kcal/mol.

Cluster	H_2OAlO	$\text{H}_2\text{OAlO}+\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{OAlO}+\text{O}_4+$ Mg_4	$\text{H}_2\text{OAlO}+\text{O}_4+$ $\text{Mg}_4+\text{Mg}_9+\text{O}_4$
H_2OAlO^+	20.55	18.80	19.03	20.58
$\text{H}_2\text{OAlO}_5^{7-}$	–	18.81 variacional	19.13	20.65
$\text{H}_2\text{OAlO}_5 \text{Mg}_4^+$	–	–	19.27	20.86

Las correcciones perturbativas de polarización del entorno a la energías de reacción obtenidas con son 0.03, 1.84 y 1.59 kcal/mol para los clusters H_2OAlO^+ , $\text{H}_2\text{OAlO}_5^{7-}$ y $\text{H}_2\text{OAlO}_5\text{Mg}_4^+$ respectivamente (ver Tabla 3). En principio puede sorprender que la corrección obtenida para el cluster de menor tamaño sea menor que cuando la unidad O_4^{8-} formada por los cuatro primeros vecinos se trata variacionalmente. Un análisis más detallado de las distintas contribuciones a la variación de la energía de polarización nos permite racionalizar estos valores. Para el cluster H_2OAlO^+ , la evaluación perturbativa de la polarización de la unidad O_4^{8-} más próxima al Al^{3+} es – 1.75 kcal/mol. Los cuatro magnesios más próximos al óxido del cluster contribuyen con 0.23 kcal/mol. Por tanto la redistribución de cargas en la reacción aumenta el campo eléctrico sobre los óxidos próximos al catión Al^{3+} , por lo que estos se polarizan más bajo el campo creado por los productos que bajo la influencia de los reactivos. Para los

magnesios que rodean al óxido activo el efecto es el contrario: el campo eléctrico que actúa sobre éstos cationes disminuye al pasar de reactivos a productos y, por tanto, se polarizan respondiendo en contra de la reacción. La contribución de los trece vecinos restantes es +1.55 kcal/mol. Como consecuencia la respuesta favorable de la unidad O_4^{8-} es compensada por el cambio de polarización del resto del entorno, dando un total de 0.03 kcal/mol de polarización.

Tabla 3. Diferentes contribuciones a la energía de reacción, en kcal/mol.

Cluster	ΔE_{SCF}	ΔE^{pol} (O_4^{8-})	ΔE^{pol} (Mg^{2+})	ΔE^{pol} (Mg_9+O_4)	ΔE^{pol} Total
H_2OAlO^+	20.55	-1.75	0.23	1.55	0.03
$H_2OAlO_5^{7-}$	18.81	-	0.32	1.52	1.84
H_2OAlO_5 Mg_4^+	19.27	--	-	1.59	1.59

Para el cluster $H_2OAlO_5^{7-}$ el efecto es totalmente análogo, pero ahora la polarización del O_4^{8-} está ya incluida variacionalmente. La evaluación perturbativa de la polarización de Mg_4^{8+} es 0.32 kcal/mol y la del resto del entorno es 1.52 kcal/mol.

La polarización de los trece vecinos que forman el entorno del cluster $H_2OAlO_5Mg_4^+$ contribuye con 1.59 kcal/mol.

Las energías de reacción corregidas con la polarización del entorno son prácticamente iguales: 20.58, 20.65 y 20.86 kcal/mol para los clusters H_2OAlO^+ , $H_2OAlO_5^{7-}$ y $H_2OAlO_5Mg_4^+$ respectivamente.

En resumen podemos decir que la energética de la reacción puede describirse con una precisión relativamente buena si sólo se incluyen en el grupo activo la parte del sistema que interviene directamente en la reorganización electrónica a través de la formación y ruptura de enlaces. La falta de polarización del entorno nos lleva a unas energías de reacción que, en este caso, difieren en una cantidad del orden de la kcal/mol.

Los efectos de relajación electrónica dependen, esencialmente, de que el campo eléctrico creado por el cluster sobre sus vecinos aumente o disminuya al producirse la reacción. Las energías obtenidas con un cluster mínimo son equivalentes a las obtenidas con un cluster mayor si añadimos la corrección perturbativa a la polarización del entorno.

3.5. Resumen.

En este capítulo hemos estudiado los efectos de la polarización del entorno en el cálculo de geometrías y energías implicadas en la reacción de disociación heterolítica de una molécula de agua sobre un par de iones $\text{Al}^{3+} \text{O}^{2-}$ en la superficie (100) del óxido de magnesio. Se han utilizado tres tipos de clusters: un cluster H_2OAlO^+ que incorpora sólo la parte del sistema directamente implicada en la reorganización de electrones y núcleos; y un cluster $\text{H}_2\text{OAlO}_5^{7-}$ que contiene a los cuatro óxidos más cercanos al grupo activo. Finalmente, el cluster $\text{H}_2\text{OAlO}_5\text{Mg}_4^+$ contiene a todos los primeros vecinos que rodean al par AlO^+ activo.

Hemos optimizado las geometrías de reactivos y productos con los tres tipos de cluster. Las posiciones de los iones de la superficie se han mantenido fijas y no se ha considerado ningún efecto de polarización de los grupos vecinos. Las geometrías obtenidas para estos modelos muestran muy buen acuerdo tanto para reactivos como para productos.

Los tres clusters predicen una reacción endotérmica, con energías que difieren en cantidades del orden de una kcal/mol. Si añadimos la polarización de la unidad O_4^{8-} vecina, ya sea variacional o perturbacionalmente, las energías difieren sólo en 0.01 kcal/mol. La repolarización de esta unidad O_4^{8-} disminuye la endotermicidad del proceso debido a que el campo eléctrico creado por los productos sobre estos aniones es menor que el creado por los reactivos. La inclusión variacional o perturbacional de la polarización de la unidad Mg_4^{8+} da valores de energía muy parecidos. Las correcciones de polarización de los demás grupos vecinos, calculadas siempre perturbacionalmente, son prácticamente las mismas para los tres modelos. La polarización de los cationes más próximos al grupo activo contribuye sólo con 0.3 kcal/mol. Las energías que contienen

polarización de los trece vecinos son prácticamente iguales para los clusters utilizados. Por tanto, el uso del cluster mínimo más la corrección de polarización del entorno permite obtener, para este sistema, geometrías y energías en muy buen acuerdo con las obtenidas utilizando un cluster de mayor tamaño.

Referencias.

1. V.D. Sokolovskii, E.A. Mamedov, *Catalysis Today* **14**, 331(1992).
2. M. Hliwa, J.C. Barthelat y J.P. Malrieu, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18**, 2433(1985).
3. C. Boettcher y A. Dalgarno, *Proc. R. Soc. A* **340**, 187(1974).
4. R.W. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1963).
5. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga, Physical Science Data 16 (Elsevier, Amsterdam, 1984).
6. G. Pachioni, G. Cogliandro y P.S. Bagus, *Int. J. Quantum Chem.* **42**, 1115(1992).

Capítulo 4

Modelos de Interacción de Adsorbatos con Superficies Iónicas

El sistema CO/MgO(100).

4.1. Introducción.

El interés en superficies de óxidos metálicos se debe a su amplio uso en catálisis heterogénea y en procesos industriales¹ y, más recientemente, en experimentos sofisticados y altamente controlados de ciencia de superficies sobre superficies limpias de óxidos metálicos². Las reacciones que tienen lugar en catalizadores industriales no pueden estudiarse fácilmente desde el punto de vista teórico microscópico, esencialmente porque existen variables no controladas tales como la naturaleza, estructura y estequiometría de la superficie, el enorme número de partículas interaccionantes y de reacciones químicas que ocurren simultáneamente. Sin embargo, los experimentos de ciencia de superficies se realizan sobre superficies limpias y bien definidas y bajo condiciones de ultra-alto vacío. Por tanto, estos experimentos son especialmente adecuados para estudios microscópicos.

Uno de los sistemas adsorbato-superficie de óxido que es relevante para la catálisis y parece especialmente adecuado para un estudio teórico es precisamente en sistema CO/MgO(100). Este sistema ha sido sujeto de numerosos estudios experimentales³⁻⁸ y teóricos⁹⁻²¹ y, a pesar de su aparente simplicidad muchas preguntas permanecen aún abiertas. Estas preguntas se refieren al origen de la energía de enlace observada y a la descripción cualitativa de la naturaleza de la interacción CO/MgO(100). La energía de enlace estimada a recubrimiento cero es 0.3-0.4 eV⁶ pero hasta la fecha no hay acuerdo entre los valores obtenidos a través de diferentes aproximaciones teóricas. Las discrepancias no sólo conciernen al valor calculado sino que también, lo que es más importante, a la naturaleza del enlace entre una molécula simple tal como CO y una superficie simple tal como MgO(100).

Parece bien establecido que la orientación más probable de CO adsorbido sobre MgO(100) es perpendicular a la superficie con el carbono orientado hacia abajo y dirigido directamente a un catión de la superficie³. Asumiendo esta orientación, muchos autores⁹⁻¹⁶ han encontrado que la interacción de CO con MgO(100) es puramente electrostática y puede entenderse como la interacción de una superficie iónica simple con

los multipolos de la molécula CO. Esta es la descripción que se obtiene de cálculos Hartree–Fock periódicos^{12,13} y de modelos de cluster MgO_5^{8-} rodeados de un gran número de cargas puntuales para representar el potencial de Madelung^{14–16}. Ambas aproximaciones sugieren una energía de enlace de 0.2 eV, en acuerdo razonable con los experimentos. Sin embargo, en ambos casos se utilizaron bases pequeñas y no se corrigió el error de superposición de base (BSSE). Para sistemas débilmente interaccionantes las energías de enlace obtenidas están frecuentemente afectadas por el BSSE. La importancia de considerar el BSSE en sistemas adsorbato–óxido ha sido comentada por Kuhlbeck y col.²² y por Pohlchen y Staemler²³ en su trabajo sobre adsorción de NO sobre NiO(100).

Los modelos de clusters basados en el formalismo del funcional de la densidad llevan a una imagen algo diferente del enlace. De hecho, en los cálculos presentados por Neyman y Rosch^{19,20} la energía de enlace es del orden de 1.0 eV y con una contribución importante de transferencia de carga, cerca de 0.1 eV, desde el CO hacia el catión Mg^{2+} en la superficie. Además, estos autores encuentran que el desplazamiento vibracional del modo interno del CO que mejor coincide con el experimental no corresponde a un potencial de Madelung originado por cargas puntuales 2.0 sino a un valor reducido de 1.5.

En un trabajo reciente, Nygren y colaboradores²¹ presentan un estudio exhaustivo del sistema CO/MgO(100). Estos autores utilizan una aproximación de cluster para investigar el comportamiento de la aproximación “ab initio Environment Model Potential”^{24,25}, AIEMP, para describir los iones que rodean la región del cluster MgO_5^{8-} . Encontraron que cuando el efecto de los 13 primeros cationes vecinos se incluye utilizando bien AIEMP o bien utilizando un cluster $\text{Mg}_{14}\text{O}_5^{18+}$ y si se corrige el BSSE el sistema es prácticamente no enlazado al nivel Hartree–Fock autoconsistente (SCF). Este resultado se interpreta como debido al aumento de repulsión de Pauli de los iones vecinos al ión Mg^{2+} sobre el que se produce al adsorción. La inclusión de correlación dinámica sólo produce un débil enlace de 0.07 eV. Estos resultados parecen sugerir que, contrariamente a lo dicho en estudios anteriores, las fuerzas dispersivas dominan la

interacción porque la contribución electrostática se cancela prácticamente con la repulsión de Pauli que, como se ha dicho, aumenta cuando vamos del modelo MgO_5^{8-} al modelo $\text{Mg}_{14}\text{O}_5^{8-}$.

Puesto que la mayoría de los trabajos aquí discutidos se basan en funciones de onda ab initio, Hartree–Fock o correladas, está claro que las dificultades encontradas en la descripción de la interacción entre CO y MgO(100) no surgen de la descripción mecano–cuántica empleada. Por tanto, debe concluirse que falta algo en el modelo utilizado. Una primera pregunta es si hay un comportamiento oscilatorio de la energía de enlace SCF con respecto al número de iones explícitamente considerados en el modelo. Se ha encontrado un comportamiento oscilatorio para adsorbatos sobre metales. Este fenómeno se debe a la diferente repulsión de Pauli presente en los diferentes modelos de cluster²⁶. Para investigar este efecto deberíamos estudiar la convergencia de la energía de enlace con respecto al tamaño del cluster y comparar los resultados con cálculos Hartree–Fock periódicos en la aproximación de supercelda. Otra pregunta se refiere a la convergencia del campo eléctrico y sus derivadas a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie, con respecto al número de cargas utilizadas para introducir el potencial de Madelung. Esto es simplemente porque la contribución electrostática se relaciona directamente con estos valores (ver, por ejemplo, las referencias 14,27,28). Una tercera pregunta, también relacionada con el potencial de Madelung, se refiere al valor de las cargas puntuales utilizadas para introducir este potencial. Ya se ha señalado que un valor reducido de 1.5 mejora el desplazamiento vibracional calculado. Petterson ha utilizado también un valor reducido para estudiar la interacción de NO con NiO(100) y la energía de quimisorción aumenta considerablemente cuando se utiliza dicho valor²⁹. El hecho de que el uso de un potencial reducido lleve a valores que están en mejor acuerdo con los experimentos puede interpretarse de dos formas muy diferentes. Una primera interpretación es que estos sustratos, MgO y NiO, son menos iónicos que lo que se pensaba²⁹. Sin embargo, esto está en contra de una larga serie de estudios en los que se afirma la alta ionicidad de estos compuestos^{30–36}. Esto es lo que se encuentra incluso cuando un potencial de Madelung reducido se utiliza para obtener funciones de onda de

cluster ab initio, SCF o CI³³. La segunda interpretación se refiere al campo eléctrico que actúa sobre el adsorbato.

Recientemente se ha investigado cuáles de estos inconvenientes de las aproximaciones de cluster son importantes para la descripción del enlace entre el adsorbato y la superficie iónica tomando como ejemplo representativo el sistema CO/MgO(100)³⁷. En este trabajo se presenta un estudio sistemático de las contribuciones clásicas puramente electrostáticas por medio de un análisis del campo eléctrico y sus derivadas generados por un conjunto de cargas puntuales. Posteriormente se han utilizado clusters de gran tamaño y clusters inmersos en potenciales modelo compactos (CMPs) para estudiar la dependencia del tamaño del cluster. También se han comparado estos resultados con los obtenidos de cálculos Hartree–Fock Periódicos.

Una vez que se incluyeron todos los efectos importantes, la energía de enlace SCF está todavía lejos del valor experimental. Según los cálculos previos, las fuerzas dispersivas sólo añaden una contribución modesta a la energía de enlace²¹. Por tanto, debe decirse que, más importante que la obtención de un valor de la energía de enlace que sea comparable con el experimento, es ver que, de hecho, la interacción de CO con la superficie MgO(100) está dominada por efectos puramente electrostáticos sin ninguna contribución de efectos químicos y sólo una pequeña contribución de dispersión. El hecho de que las energías de enlace calculadas y experimentales no coinciden podría indicar que el sistema que intentamos modelar es muy diferente a la situación experimental real (ver ref. 8).

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos con clusters inmersos en CMPs y cargas puntuales (CMPs+PCs). Estos resultados se comparan con los obtenidos con cluster de mayor tamaño y cálculos Hartree–Fock periódicos³⁷.

4.2. Detalles de Cálculo.

La interacción de CO sobre un centro catiónico de la superficie MgO(100) se ha modelado a través de una aproximación de cluster inmerso en diferentes entornos. Todos ellos consisten en un conjunto de potenciales modelo y cargas puntuales pero difieren

entre sí por el número de vecinos que se simulan a través de potenciales modelo, así como la descripción de cada uno de estos grupos (iones de superficie o de bulk). El cluster básico consiste en la unidad COMgO_5^{8-} . Este cluster está inmerso en un conjunto de cargas puntuales de tres capas cada una de las cuales consta de 13×13 iones. Los valores de las cargas son ± 2.0 . Se ha demostrado que este conjunto de cargas representa adecuadamente el potencial de Madelung en la zona del cluster. De hecho el uso de conjuntos mayores de cargas no afecta al campo eléctrico, sus derivadas o la energía de enlace³⁷. El cluster resultante, $\text{MgO}_5^{8-} + \text{PCs}$, corresponde al modelo usado en diversas aproximaciones teóricas anteriores^{14-16,19-21}. Consideraremos una superficie ideal no reconstruida y la geometría experimental del bulk MgO tanto para los átomos del cluster como para el entorno. También colocamos el CO a 4.9 Bohrs sobre la superficie, sobre un catión Mg^{2+} , perpendicular a la superficie y con el átomo de carbono hacia la el catión. La distancia internuclear CO es la experimental para la molécula libre, 2.15 Bohr. Para describir los orbitales de la unidad MgO_5^{8-} se ha utilizado una base gaussiana. Para Mg^{2+} se utiliza la base dada en el libro de Huzinaga para el catión³⁸, aumentada con dos gaussianas tipo s para representar el orbital 3s. La base final es [9s5p/4s3p] y es la misma que la utilizada en las referencias 30-35. Para los aniones óxido se utiliza una base [9s5p/4s3p] optimizada para O^- ; esta base es la utilizada en las referencias 38,39. Finalmente, para CO se utiliza la contracción triple zeta (10s,6p,1d) de las primitivas de Dunning³⁹.

Los CMPs representativos de los iones del entorno se obtienen de una forma totalmente análoga a la presentada en el capítulo anterior (apartado 3.3.2). Estos CMPs representan densidades electrónicas correspondientes al bulk pero, como se comentará más adelante, también consideraremos potenciales obtenidos para los iones de superficie. El número de iones del entorno para los que se consideran los efectos de corto alcance es variable. Esto permitirá estudiar la convergencia de la energía de enlace respecto al número de vecinos incluidos como CMPs.

4.3. Resultados y discusión.

Consideraremos por separado los resultados obtenidos con CMPs representativos de iones del bulk (potenciales esféricos) y los obtenidos con CMPs de superficie+bulk. Esto no permitirá estudiar por separado la dependencia de la energía de enlace, primero, con respecto al número de iones representados por CMPs y, posteriormente, respecto al tipo de CMP (bulk/superficie) utilizado.

4.3.1. Clusters Inmersos en Potenciales Esféricos.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. Comenzaremos comentando la dependencia de la energía de enlace con el número de vecinos representados por CMPs. El modelo más sencillo, $\text{COMgO}_5^{8-} + \text{PCs}$, da una energía de enlace de -0.35 ev, en buen acuerdo con cálculos previos^{14-16,21}. Se sustituyen, sucesivamente, capas de iones inicialmente representados por cargas puntuales por los correspondientes CMPs. Las energías de enlace obtenidas para 14 formas diferentes de representar el entorno se dan en la Tabla 1. Como puede comprobarse por inspección de dicha tabla, la fuerza del enlace disminuye cuando añadimos una capa de cationes al conjunto de CMPs mientras que, a la inversa, al representar aniones como CMPs la fuerza del enlace CO-superficie aumenta. A partir del modelo que incorpora 34 Mg^{2+} y 25 O^{2-} como CMPs la energía de enlace se estabiliza en -0.52 ev.

El comportamiento oscilatorio de la energía de enlace al sustituir capas de cargas puntuales positivas o negativas por CMPs de cationes o aniones, respectivamente, puede racionalizarse si imaginamos que la interacción de la molécula con la superficie puede descomponerse en interacciones con sucesivas capas de aniones y cationes. La interacción entre CO y el catión sobre el que ésta se encuentra es atractiva. La primera capa de aniones vecinos al catión supone una interacción repulsiva. La siguiente capa de cationes refuerza la atracción. Por tanto, las sucesivas capas de cationes y aniones se oponen o favorecen, respectivamente, al enlace CO-superficie. Otro hecho a tener en cuenta es que el campo eléctrico creado por cierta densidad de carga en un punto del espacio es tanto mayor cuanto más concentrada esté dicha carga. Un ejemplo bien conocido de esto es que cationes de la misma carga son tanto más polarizantes cuanto

menor es su tamaño. En nuestro caso, cuando representamos el entorno iónico con cargas puntuales el campo eléctrico creado sobre el cluster está sobreestimado. Cuando sustituimos una carga puntual por el correspondiente CMP estamos dando cuenta del tamaño finito del ión y, por tanto, el módulo del campo eléctrico creado sobre el adsorbato disminuye. De estas consideraciones deducimos que la sustitución de cargas negativas por los CMPs de aniones origina una disminución del campo eléctrico repulsivo sobre el CO, resultando esto en un aumento de la fuerza del enlace. A la inversa, la sustitución de cargas positivas por CMPs de cationes disminuye la componente electrostática atractiva. Por tanto, el comportamiento oscilatorio de la energía de enlace al añadir capas de CMPs de óxidos y magnesios sucesivamente se debe al efecto del tamaño de los iones en la interacción electrostática. A partir de cierta distancia el campo eléctrico creado por una carga puntual es prácticamente el mismo que el creado por la densidad con tamaño finito de forma que sólo es necesario representar algunos de los iones como CMPs.

La introducción del potencial de corto alcance debido a los iones próximos al cluster MgO_5^{8-} da lugar a otro efecto que ya ha sido señalado por otros autores²¹. Cuando el cluster está empotrado sólo en cargas puntuales no se da cuenta de la repulsión de los electrones del cluster contra los de los iones vecinos, por lo que la densidad electrónica de la unidad MgO_5^{8-} se polariza excesivamente hacia el entorno. Esto reduce la densidad electrónica en el centro del cluster y, consecuentemente, la repulsión que el adsorbato siente es menor. Este efecto es responsable de parte de la disminución de la fuerza del enlace cuando representamos los cationes más próximos al cluster por medio de CMPs. Sin embargo, dicha interacción repulsiva decae exponencialmente con la distancia y no explica la variación de energía de enlace cuando introducimos CMPs representativos de cationes más alejados. Además, este efecto tampoco explica la disminución de la energía de enlace cuando damos cuenta del tamaño finito de los aniones. Otro detalle a destacar es que las variaciones de energía que ocurren al añadir CMPs de aniones son mayores que al incluir CMPs de cationes. Esto tiene su explicación en que la densidad electrónica de los aniones es más difusa que la

de los cationes.

El origen de la energía de enlace calculada a nivel SCF y de su comportamiento oscilatorio también se ha encontrado cuando se introduce el efecto de iones del entorno a través de una aproximación con todos los electrones³⁷ y se ha analizado por medio del método "Constrained Space Orbital Variation, CSOV"³⁹⁻⁴¹. Este análisis, además de demostrar que el enlace es prácticamente electrostático, demuestra que el comportamiento oscilatorio se debe tanto a las variaciones de la repulsión de Pauli así como a las contribuciones electrostáticas. En la referencia 37 también se presentan los valores de campo eléctrico para diversos modelos de cluster. Se comprueba que dicho campo eléctrico presenta un comportamiento oscilatorio totalmente análogo al observado para las energías de enlace.

Otro efecto que hemos explorado es la polarización del entorno debida a la presencia del CO. Para ello hemos calculado energías de polarización siguiendo el esquema perturbativo presentado en el capítulo anterior. Como era de esperar, la energía de polarización no contribuye en modo alguno al enlace ya que el campo eléctrico debido al CO es muy pequeño.

Posteriormente hemos corregido la BSSE para el modelo que incorpora 79 CMPs. Esta corrección para la unidad MgO_5^{8-} disminuye la interacción a -0.33 ev. Si añadimos, además, la corrección de BSSE para la molécula de CO el enlace es de -0.32 ev. Este valor es demasiado grande si comparamos con los obtenidos para clusters de gran tamaño ($\text{COMg}_{14}\text{O}_5^{18+}$ 0.02 eV, $\text{COMg}_{14}\text{O}_{25}^{22-}$ -0.01 eV) y cálculos Hartree-Fock periódicos (0.04 eV) una vez corregido el BSSE. Analizaremos esta discrepancia en el siguiente apartado.

4.3.2. Superficie ideal con iones no esféricos.

Se ha comprobado que el tamaño de las nubes electrónicas de los iones es importante para describir la interacción CO-MgO. En los modelos hasta ahora utilizados hemos dado cuenta de estos efectos a partir de funciones de onda obtenidas para los iones dentro del sólido. La disminución de coordinación que experimentan los iones en

superficie con respecto a los del bulk hace que los primeros estén deformados (no esféricos) y posean un tamaño diferente a los segundos. Puesto que estos iones en superficie son los que más contribuyen al campo eléctrico sobre el adsorbato puede ser necesario dar cuenta de dicha deformación. Otro aspecto a considerar es que las nubes electrónicas en superficie han de ser más polarizables que las del bulk, por lo que utilizar las polarizabilidades de los iones en el sólido para calcular la energía de polarización inducida en la superficie puede no ser una aproximación suficientemente buena. Una posible mejora del modelo hasta ahora utilizado consiste en representar al entorno en superficie a partir de funciones de onda de iones en dicha superficie. Para obtener las funciones de onda de iones en superficie se ha realizado un calculo iterativo totalmente análogo al que se utilizó para tener la descripción de los iones en el sólido. El entorno de cada ión está representado por los primeros vecinos como CMPs y el resto del entorno con cargas puntuales. Los CMPs del entorno son inicialmente los del sólido, pero tras el primer ciclo, en el que tenemos iones polarizados en superficie, el entorno en superficie se representa a partir de los CMPs obtenidos de las funciones de onda en superficie. Con esta nueva descripción recalculamos la función de onda de cationes y aniones en superficie y obtenemos un nuevos CMPs. Tras varios ciclos los resultados no cambian, lo que nos indica que tenemos una descripción consistente de los iones en la superficie. Podemos tomar el momento dipolar de estos iones como una medida de la deformación que tiene lugar. El mometo dipolar del óxido en 0.208 Debyes con un desplazamiento de la densidad electrónica hacia dentro del sólido. Los cationes, con un mometo dipolar de 0.005 Debyes, prácticamente no se deforman. El tensor de polarizabilidad dipolar del óxido en la superficie (obtenido de un cálculo CPHF) es, en representación diagonal, $\alpha_{xx}=\alpha_{yy}= 9.480 \text{ Bohr}^3$, $\alpha_{zz}= 15.975 \text{ Bohr}^3$. Por tanto, el anión se hace notablemente más deformable que en el bulk donde la polarizabilidad es $\alpha_{xx}=\alpha_{yy}=\alpha_{zz}= 1.843 \text{ Bohr}^3$. La polarizabilidad del catión también aumenta, aunque no tanto como para el anión. Así pasamos de una polarizabilidad de $\alpha_{xx}=\alpha_{yy}=\alpha_{zz}= 0.121 \text{ Bohr}^3$ en el bulk a $\alpha_{xx}=\alpha_{yy}= 0.443 \text{ Bohr}^3$, $\alpha_{zz}= 0.451 \text{ Bohr}^3$ en la superficie.

Tabla 1. Energías de enlace Hartree-Fock (en eV) sin, E_{HF} , y con corrección de BSSE, $E_{HF}+E_{BSSE}$, para el sistema $CO-MgO_5^{8-}$ en diversos entornos.			
CLUSTER	ENTORNO	E_{HF}	$E_{HF}+E_{BSSE}$
$COMgO_5^{8-}$ $d_{CO}=2.15 a_0$ $d_{CMg}=4.90 a_0$ CMPs del bulk	PCs	-0.35	
	Mg_8+PCs	-0.19	
	$Mg_{13}+PCs$	-0.03	
	$Mg_{13}+O_8+PCs$	-0.32	
	$Mg_{13}+O_{16}+PCs$	-0.48	
	$Mg_{14}+O_{20}+PCs$	-0.51	
	$Mg_{18}+O_{20}+PCs$	-0.51	
	$Mg_{30}+O_{20}+PCs$	-0.51	
	$Mg_{34}+O_{20}+PCs$	-0.51	
	$Mg_{34}+O_{25}+PCs$	-0.52	
	$Mg_{37}+O_{37}+PCs$	-0.52	-0.32
CMPs SUPF.+BULK	$Mg_{37}+O_{37}+PCs$	-0.26	-0.01

La interacción obtenida para el cluster $COMgO_5^{8-}$ empotrado en 74 CMPs (superficie+bulk) y cargas puntuales es -0.26 eV. La corrección de la BSSE es +0.25 eV, dando un enlace de -0.01 eV. La polarización del entorno, aún considerando las polarizabilidades de iones en superficie, no supone ninguna contribución apreciable a la energía de enlace. Los valores obtenidos con esta representación de los iones

vecinos está en buen acuerdo con los resultados obtenidos con clusters de gran tamaño (-0.17 eV y 0.02 eV sin y con corrección de BSSE respectivamente, para $\text{COMg}_{14}\text{O}_{25}^{18+}$ +PCs) y cálculos Hartree–Fock periódicos (-0.13 eV y 0.04 eV sin y con corrección de BSSE respectivamente) presentados en la referencia 37.

4.4. Conclusiones.

En este capítulo se han realizado cálculos Hartree–Fock para un cluster COMgO_5^{8-} inmerso en CMPs con el objetivo de modelizar la interacción de un adsorbato con una superficie iónica. Hemos considerado el efecto de diversas representaciones del entorno. En primer lugar, se ha utilizado inicialmente un conjunto de cargas puntuales. Este conjunto de cargas introduce adecuadamente el potencial de Madelung en la superficie³⁷. También se ha comprobado que el tamaño de los iones del entorno influye apreciablemente sobre la energía de enlace. Esto se debe, principalmente, a la repulsión de Pauli y a los efectos electrostáticos. El tamaño de los iones es responsable de variaciones en el campo eléctrico sobre el adsorbato respecto al campo creado por cargas puntuales. Esto explica porqué el uso de cargas reducidas lleva a mejor concordancia entre valores calculados y experimentales^{19,20,29}. En algunos casos el uso de potenciales reducidos se interpreta como originado por contribuciones covalentes en el sustrato. En un trabajo reciente, Birkenheuer y colaboradores⁴² usan cargas puntuales obtenidas del potencial electrostático generado por un cálculo de Funcional Local de la Densidad para un motivo periódico que representa a la superficie $\text{MgO}(100)$. Según estos autores esto sugiere que hay un considerable grado de covalencia en la superficie de MgO. Sin embargo, se ha investigado este aspecto por comparación del análisis CSOV para el cluster MgO_5^{8-} en superficie y el cluster MgO_6^{10-} del bulk³⁷. Ambos clusters llevan a la conclusión de que MgO es iónico en más de un 99%³⁷. Para el bulk MgO esto no es nuevo y ha sido objeto de estudio de numerosos cálculos de cluster ab initio con y sin correlación³⁰⁻³⁶.

Un punto interesante de este trabajo es que los resultados obtenidos de cálculos de cluster inmersos en CMPs coinciden con los obtenidos con cluster de gran tamaño

Conclusiones.

y con cálculos Hartree–Fock periódicos, especialmente cuando se elimina el BSSE. Esto resulta en una interacción muy débil, lejos del valor experimental. Llegado este punto es muy difícil ver que falta en la modelización de la interacción. La correlación dinámica se ha incluido por Nigren y colaboradores²¹ pero este efecto supone sólo una contribución débil a la interacción. También hemos investigado la contribución de la polarización del sustrato a la energía de enlace pero se ha encontrado que es un efecto prácticamente despreciable.

Otro aspecto a destacar es la necesidad de la diferente representación para los potenciales modelo de la superficie y del bulk. La obtención de potenciales modelo de iones de superficie es muy sencilla siguiendo el esquema de los CMPs.

Finalmente, hemos de comentar el hecho de que no ha sido posible encontrar una estimación razonable de la energía de enlace cuando comparamos con la energía experimental. Puesto que se sabe que los métodos ab initio que hemos utilizado son capaces de explicar enlaces químicos e interacciones en diferentes situaciones físicas, incluyendo metales, semiconductores y óxidos, es difícil creer que el problema en la descripción de la interacción de CO con MgO(100) provenga de la descripción teórica. Los resultados mostrados en este trabajo muestran que es improbable que el problema se deba al modelo utilizado y se siente la tentación de sugerir que el modelo que se utiliza no representa adecuadamente la situación experimental. Esto significa que la situación experimental no implica una molécula de CO interaccionando con una superficie MgO(100) ideal, no reconstruida. Conviene decir que la interacción encontrada para oxígeno del CO hacia abajo o para el CO inclinado sobre la superficie es igual o menor que para la orientación aquí considerada¹⁴. Finalmente, nos gustaría señalar que trabajos recientes sugieren la interacción con tres formas diferentes de adsorción: perpendicular, inclinada o puente entre dos Mg^{2+,43} y que se encuentra una interacción mucho más fuerte cuando se consideran sitios con defectos en la superficie MgO(100)¹⁶.

Referencias.

1. V.F. Kiselev y O.V. Krilov, *Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides*, Springer, Heielberger, 1989.
2. V.E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 1481(1985).
3. E. Escalona Platero, D. Scarano, G. Spoto y A. Zecchina, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **80**, 183(1985).
4. E.A. Paukshtis, R.I. Soltanov y N.E. Yurchenko, *Reaction Kinet. Catal. Lett.* **16**, 93(1981).
5. S. Furuyama, H. Fujii, M. Kawamura y T. Morimoto, *J. Phys. Chem.* **82**, 1028(1978).
6. C.R. Henry, C. Chapon t C. Duriez, *J. Chem. Phys.* **95**, 700(1991).
7. J.W. He, C.A. Estrada, J.S. Corneille, M.C. Wu y D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **261**, 164(1992).
8. V. Panella, J. Suzanne, P.N.M. Hoang y G. Girardet, *J. Phys. I.* **4**, 905 (1994).
9. E.A. Colbourn y W.C. Mackrodt, *Surf. Sci.* **117**, 571(1982).
10. E.A. Colbourn y W.C. Mackrodt, *Surf. Sci.* **143**, 391(1984).
11. S.A. Pope, I.H. Hillier, M.F. Guest, E.A. Colbourn y J. Kendrick, *Surf. Sci.* **139**, 299(1984).
12. C. Pisani, R. Dovesi, R. Nada y S. Tamiro, *Surf. Sci.* **216**, 489(1989).
13. C. Dovesi, R. Orlando, F. Ricca y C. Roetti, *Surf. Sci.* **186**, 267(1987).
14. G. Pacchioni, G. Cogliandro y P.S. Bagus, *Int. J. Quantum Chem.* **42**, 1115(1992).
15. G. Pacchioni, G. Cogliandro y P.S. Bagus, *Surf. Sci.* **255**, 344(1991).
16. G. Pacchioni, T. Minerva y P.S. Bagus, *Surf. Sci.* **275**, 450(1992).
17. S.A: Pope, M.F. Guest, I.H. Hillier, E.A. Colbourn, W.C. Mackrodt y J. Kendrick, *Phys. Rev. B* **28**, 2191(1983).
18. A. Lakhlifi y C. Girardet, *Surf. Sci.* **241**, 400(1992).
19. K.M. Neyman y N. Rosch, *Chem. Phys.* **168**, 267(1992).
20. K.M. Neyman y N. Rosch, *Ber Bunsenges Chem Phys.* **96**, 1711(1992).
21. M.A. Nygren, L.G.M. Pettersson, Z. Barandiarán y L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **100**, 2010(1994).



Referencias.

22. K. Kuhlbeck, G. Odrfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Menges, Th. Mull, H.J. Freund, M. Pohlchen, V. Staemler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedke y M. Neuman, *Phys. Rev. B* **43**, 1969(1991).
23. M. Pohlchen y V. Staemler, preprint.
24. Z. Barandiarán y L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739(1988).
25. Z. Barandiarán y L. Seijo, in *Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity*, Vol 77B of *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, S. Fraga Ed., Elsevier, Amsterdam 1992.
26. K. Hermann, P.S. Bagus y C.J. Nelin, *Phys. Rev. B.* **35**, 9467(1987).
27. M. García Fernandez, J.C. Conesa, P.S. Bagus, J. Rubio y F. Illas, *J. Chem. Phys.*, en prensa.
28. G. Pacchioni, J.M. Ricart y F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.*, en prensa.
29. L.G.M. Pettersson, *Theor. Chim. Acta* **87**, 293(1994).
30. G. Pacchioni, C. Sousa, F. Illas, P.S. Bagus y F. Parmigiani, *Phys. Rev. B* **48**, 11573(1993).
31. C. Sousa, T. Minerva, G. Pacchioni, P.S. Bagus y F. Parmigiani, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **63**, 189(1993).
32. P.S. Bagus, G. Pacchioni, C. Sousa, T. Minerva y F. Parmigiani, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 641(1992).
33. F. Illas, A. Lorda, J. Rubio, J.B. Torrance y P.S. Bagus, *J. Chem. Phys.* **99**, 389(1993).
34. A. Lorda, F. Illas, J. Rubio y J.B. Torrance, *Phys. Rev. B* **47**, 6207(1992).
35. C. Sousa, F. Illas, C. Bo y J.M. Poblet, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 97(1993).
36. P.S. Bagus, F. Illas, C. Sousa y G. Pacchioni, *Fundamental Material Science: IS Series*, Editor M.F. Thorpe, *Electronic Properties of Solids Using Cluster Methods*. Editado por T.A. Kaplan y S.D. Mahanti, Plenum Press, New York, 1994.
37. J.A. Mejías, A. Marquez-Cruz, J. Fernández-Sanz, M. Fernández-García, J.M. Ricart, C. Sousa y F. Illas, enviado a *Surf. Sci.*
38. S. Huzinaga (Ed.), *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Physical Science

Data 16, Elsevier, Amsterdam 1984.

39. P.S. Bagus, K. Hermann y W.C. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **80**, 4378(1984).

40. P.S. Bagus, K. Hermann y W.C. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **81**, 1966(1984).

41. P.S. Bagus y F. Illas, *J. Chem. Phys.* **96**, 8962(1992).

42. U. Birkenheuer, J.C. Boettger y N. Rosch, *J. Chem. Phys.* **100**, 6826(1994).

43. A. Fahmi y C. Minot, Libro de resúmenes de *Quantum Chemical Aspects of Heterogeneous Catalysis*, Post-conference meetings of the *8th International Congress of Quantum Chemistry*, Berlin, June 26-28, 1994.

Capítulo 5

Potenciales Modelo No Restringidos Para Cálculos

***ab initio* de Clusters Inmersos.**

Interacciones Magnéticas en KNiF_3 .

5.1. Introducción.

Hasta ahora se han presentado varias contribuciones a la familia de métodos de cálculos de cluster inmersos en potenciales modelo. En el capítulo 2 se desarrollaron potenciales modelo compactos que pueden representar a sistemas, en general, no esféricos y que son útiles para obtener la función de onda del cluster a diversos niveles de teoría. También presentamos los gradientes de la energía del cluster respecto a sus coordenadas nucleares. En el tercer capítulo se introdujo la evaluación perturbativa del entorno. Sin embargo, la metodología hasta ahora propuesta presenta dos restricciones principalmente. En primer lugar, sólo puede aplicarse a sistemas fácilmente localizables y poco solapantes (ver capítulo 1). En segundo lugar, los grupos del entorno han de ser capas cerradas que puedan representarse por funciones de onda Hartree–Fock restringidas (RHF). El primer tipo de limitaciones no es fácil de eliminar ya que el problema de encontrar bloques que constituyan sistemas deslocalizados tales como metales no es una tarea fácil, por lo que no será objeto de estudio en este trabajo. El segundo tipo de restricciones si es relativamente fácil de eliminar y se tratará en este capítulo. En principio, la idea de entornos con electrones desapareados y cuya descripción pueda, en buena aproximación, considerarse congelada, parece un poco irreal ya que rara vez una capa abierta puede considerarse como un entorno que actúa sólo a modo de espectador de algún fenómeno local. Sin embargo, en sólidos iónicos con metales de transición encontramos frecuentemente esta situación; ya que estos sistemas suelen ser altamente correlados y poco deslocalizados. Precisamente estos sistemas son de gran interés tanto teórico como práctico (catálisis, superconductividad, dispositivos magnéticos, ...etc) por lo que merece la pena extender el método de potenciales modelo a entornos con capas abiertas.

En este capítulo presentaremos el Potencial Modelo Compacto no restringido (UCMP). Este potencial representa a un grupo descrito por una función de onda Hartree–Fock no restringida, UHF. El UCMP consiste en dos componentes, uno de ellos actúa sobre electrones del cluster con spin alfa y el otro sobre electrones del cluster con

spin beta. Cada una de estas componentes es funcionalmente equivalente a un CMP restringido. Por tanto, el UCMP posee las mismas ventajas computacionales que su predecesor, el CMP, que son: (i) el UCMP es fácil de obtener una vez que la función de onda UHF del subsistema se conoce, (ii) el uso de un operador local simple para el potencial de largo alcance junto a al uso de una representación espectral no diagonal para el potencial de corto alcance hace al UCMP fácil de utilizar y (iii) las condiciones de ortogonalidad fuerte cluster-entorno incorporadas dentro del potencial hacen que el UCMP sea fácil de implementar en códigos ab initio standard, todos ellos basados en orbitales ortogonales. En este trabajo se realizarán cálculos UHF y UMP2 para clusters inmersos en UCMPs.

Una elección natural para probar el UCMP es el cálculo de alguna propiedad dependiente del spin electrónico. En este trabajo se calcula la constante de acoplamiento magnético en KNiF_3 .

Los cálculos ab initio de propiedades magnéticas en sólidos son escasos debido a que las diferencias energéticas implicadas en las interacciones magnéticas son extremadamente pequeñas. Estas cantidades poseen importantes contribuciones de la correlación electrónica y, además, es necesario incluir más de un centro metálico en los cálculos tradicionales¹⁻⁶.

Los resultados aquí presentados se compararán con los presentados por Illas y colaboradores en trabajos recientes sobre cálculos ab initio de la constante de acoplamiento magnético en KNiF_3 ⁷⁻⁹. Esta comparación muestra que los cálculos UHF y UMP2 de clusters inmersos en UCMPs son suficientemente adecuados para el cálculo de interacciones magnéticas en KNiF_3 siempre que se permita alguna deslocalización Ni-F; es decir, se utilicen cluster más sofisticados que los monocéntricos. También se estudia como se introduce la interacción de superintercambio en nuestro modelo. Sin embargo hay que señalar que en este trabajo no se busca una nueva interpretación de la física de la interacción magnética.

5.2. El Método UCMP.

Los fundamentos teóricos del método UCMP son los mismos que los del CMP. El principal aspecto a considerar es la separabilidad electrónica cluster-entorno, que permite escribir la función de onda de todo el sistema como el producto antisimetrizado de funciones de onda del cluster y del entorno.

$$\Phi = M \hat{A}_{clus-env} [\Phi_{clus} \Phi_{env}] \quad (1)$$

En muchos casos de interés el entorno también puede describirse a través de funciones de onda de grupo

$$\Phi_{env} = M' \hat{A}_{env} \prod_{I \in env} \Phi_{env}^I \quad (2)$$

Puede demostrarse que, cuando se cumplen condiciones de ortogonalidad fuerte entre el entorno y el cluster y la descripción del entorno puede considerarse congelada, los mejores spin-orbitales del cluster son soluciones del siguiente conjunto de ecuaciones tipo MCSCF (ver capítulo 2).

$$\sum_{s \in clus} [\hat{F}_{rs}^{eff} - \{ \hat{Q}^{env}, \hat{F}_{rs}^{eff} \}] | \psi_s^{clus} \rangle = \sum_{s \in clus} \epsilon_{sr} | \psi_s^{clus} \rangle, \quad (all r \in clus) \quad (3)$$

donde r y s recorren los spin-orbitales del cluster, $\{\psi_s^{clus}\}$. Los \hat{F}_{rs}^{eff} son operadores tipo Fock-MCSCF que incorporan las interacciones cluster-entorno en los términos monoeléctricos.

$$\hat{h}_{eff}^{clus}(i) = \hat{h}^{clus}(i) + \sum_{I \in env} [\hat{J}^I(i) - \hat{K}^I(i) - \sum_{\alpha \in I} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}}] \quad (4)$$

donde los operadores de Coulomb y de intercambio se definen como

$$\hat{J}(i) = \int \frac{1}{r_{1i}} \rho^I(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (5)$$

$$\hat{K}^I(i) = \int \frac{1}{r_{1i}} \hat{p}(\vec{x}_1', \vec{x}_1) \rho^I(\vec{x}_1; \vec{x}_1') d\vec{x}_1 \quad (6)$$

$\rho^I(\vec{x}_1; \vec{x}_1')$ es la función densidad monoeléctronica del grupo I y $\hat{p}(\vec{x}_1; \vec{x}_1')$ es el operador que intercambia las variables de los electrones $1 \in I$ y $i \in \text{cluster}$.

En la ecuación (3), \hat{Q}^{env} es un operador de proyección sobre el subespacio definido por los spin-orbitales del entorno

$$\hat{Q}^{env} = \sum_{I \in env} \hat{Q}^I = \sum_{I \in env} \sum_{i \in I} |\psi_i^I\rangle \langle \psi_i^I| \quad (7)$$

y el anticonmutador $\{ \hat{Q}^{env}, \hat{F}_{rs}^{eff} \}$ representa las condiciones de ortogonalidad fuerte entre el grupo activo y el entorno. Se ha señalado que la aplicación práctica de la ecuación (3) a sistemas grandes requiere dos simplificaciones. La primera aparece cuando los grupos del entorno están desritos por funciones Hartree-Fock y, por tanto, los proyectores \hat{Q}^I conmutan con los operadores \hat{F}_{rs}^{eff} , es decir

$$[\hat{Q}^I, \hat{F}_{rs}^{eff}] = 0 \quad (8)$$

En este caso, el anticonmutador de la ecuación (3) se simplifica y las propiedades de ortogonalidad fuerte de las funciones de onda se incorporan en los operadores a través de proyectores promediados con energías

$$\hat{P}^I = - \sum_{i \in I} |\psi_i^I\rangle \epsilon_i^I \langle \psi_i^I| \quad (9)$$

La segunda simplificación aparece cuando los operadores de Coulomb y de

intercambio del entorno se simulan a través de funcionales sencillos de forma que se evita la evaluación de integrales bielectrónicas que conectan orbitales del cluster con los del entorno. Esto se realiza una vez que se elige el tipo de función de onda del entorno, y por tanto la función densidad.

En este capítulo supondremos que los grupos del entorno están descritos por funciones del tipo UHF, es decir, para el grupo I escribimos la siguiente función de onda monodeterminantal

$$\Phi^I = | a_1(1) \alpha(1) \dots a_{n_\alpha}(n_\alpha) \alpha(n_\alpha) \\ b_{n_\alpha+1}(n_\alpha+1) \beta(n_\alpha+1) \dots b_{n_\alpha+n_\beta}(n_\alpha+n_\beta) \beta(n_\alpha+n_\beta) > \quad (10)$$

donde a y b recorren orbitales moleculares alfa y beta del grupo I, respectivamente.

Es conveniente escribir la función de onda no restringida Φ^I como el producto antisimétrico de funciones de grupo alfa y beta, es decir

$$\Phi^I = N \hat{A}_{\alpha\beta} \Phi_\alpha^I \Phi_\beta^I \quad (11)$$

donde N es una constante de normalización, $\hat{A}_{\alpha\beta}$ es un operador antisimetrizador que intercambia electrones alfa y beta y las funciones de spin de grupos son

$$\Phi_\alpha^I(1,2,\dots,n_\alpha) = | a_1(1) \alpha(1) \dots a_{n_\alpha}(n_\alpha) \alpha(n_\alpha) > \quad (12)$$

$$\Phi_\beta^I(n_\alpha+1,\dots,n_\alpha+n_\beta) = | b_1(n_\alpha+1) \beta(n_\alpha+1) \\ \dots b_{n_\alpha+n_\beta}(n_\alpha+n_\beta) \beta(n_\alpha+n_\beta) > \quad (13)$$

Por tanto, los operadores de Coulomb y de intercambio cluster-entorno pueden escribirse como suma de contribuciones alfa y beta

$$\hat{J}^I = \hat{J}_\alpha^I + \hat{J}_\beta^I \quad (14)$$

$$\hat{K}^I = \hat{K}_\alpha^I + \hat{K}_\beta^I \quad (15)$$

cada una de estas contribuciones es

$$\hat{J}_\gamma^I = \int \frac{1}{r_{12}} D_\gamma^I(\vec{r}_2) \gamma(s_2) \gamma^*(s_2) d\vec{r}_2 ds_2 \quad (16)$$

$$\hat{K}_\gamma^I = \int \frac{1}{r_{12}} \hat{p}(1,2') D_\gamma^I(\vec{r}_2; \vec{r}_2') \gamma(s_2) \gamma^*(s_2') d\vec{r}_2 ds_2 \quad (17)$$

donde γ representa una función propia de spin α o β , $\hat{p}(1,2')$ es el operador que permuta las coordenadas de los electrones $1 \in \text{clus}$ y $2' \in I$. $D_\gamma^I(\vec{r}_2; \vec{r}_2')$ es una función densidad de electrones con spin γ , por ejemplo

$$D_\alpha^I(\vec{r}_2; \vec{r}_2') = \sum_{i \in I} a_i(\vec{r}_2) a_i^*(\vec{r}_2') \quad (18)$$

donde i recorre los orbitales moleculares α del grupo I , $\{a_i\}$, y se cumple una ecuación similar para spin β .

Para el operador de proyección de la ecuación (9) puede hacerse la misma descomposición en términos de spin α y β .

$$\hat{P}^I = - \sum_{i \in I, \alpha} |a_i\rangle \varepsilon_i^\alpha \langle a_i| - \sum_{j \in I, \beta} |b_j\rangle \varepsilon_j^\beta \langle b_j| = \hat{P}_\alpha^I + \hat{P}_\beta^I \quad (19)$$

En la práctica, cuando utilizamos los operadores dados en las ecuaciones (14), (15) y (19), se integra para las coordenadas de spin y aparecen simplificaciones adicionales. De esta forma puede probarse fácilmente que los operadores de intercambio y de proyección de spin γ anulan cualquier función que contenga un factor de spin diferente de γ . Por ejemplo

$$\hat{K}_\gamma^I f(\vec{r}_1) \alpha(s_1) = \gamma^*(s_1) \int \frac{1}{r_{12}} \hat{D}_\gamma^I(\vec{r}_2; \vec{r}_1) r(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \delta_{\gamma\alpha} \quad (20)$$

$$\hat{P}_\gamma^I f(\vec{r}_1) \alpha(s_1) = \sum_{i \in I, \gamma} |\phi_i\rangle \epsilon_i \langle \phi_i | f \rangle \delta_{\gamma\alpha} \quad (21)$$

donde, de la forma usual, δ es la delta de Kronecker y ϕ_i son los orbitales moleculares del grupo I para spin γ .

Debido a su carácter local, el operador de Coulomb del entorno no cancela necesariamente a una función por su factor de spin. En otras palabras, los electrones del cluster sienten el potencial de Coulomb debido a todos los electrones del entorno, independientemente de su spin; mientras que el intercambio y la ortogonalidad entre sólo actúa entre electrones del mismo spin. Consecuentemente, los operadores de interacción integrados para el spin que actúan sobre electrones del cluster con spin γ ($=\alpha$ or β) se escriben como

$$\hat{W}_\gamma^I = - \sum_{a \in I} \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} + \hat{J}_\alpha^I + \hat{J}_\beta^I - \hat{K}_\gamma^I + \hat{P}_\gamma^I \quad (22)$$

Para simplificar estos operadores de interacción se utilizará la misma idea que para los potenciales compactos de capas cerradas. El potencial total se escribe como la suma de contribuciones de corto alcance, $\hat{W}_{S.R.,\gamma}^I$, y largo alcance, $\hat{W}_{L.R.}^I$.

$$\hat{W}_\gamma^I = \hat{W}_{S.R.,\gamma}^I + \hat{W}_{L.R.}^I \quad (23)$$

Se supone que el potencial de largo alcance aparece sólo debido a efectos electrostáticos y, por tanto, no depende del spin. Este operador puede escribirse como el potencial debido a una distribución de multipolar de carga. Para el corto alcance se adopta una representación espectral no diagonal en una determinada base, $\{ \chi_i^I \}$

$$\hat{W}_{S.R.,\gamma}^{I,n.I.} = \hat{O}_I \hat{W}_{S.R.,\gamma}^I \hat{O}_I \quad (24)$$

donde \hat{O}_I es un operador de proyección sobre una base, generalmente, no ortogonal

$$\hat{O}_I = \sum_{ij} | \chi_i^I \rangle (S^{\chi^{-1}})_{ij} \langle \chi_j^I | \quad (25)$$

S^{χ} es la matriz de solapamiento de la base no ortogonal y $\hat{W}_{S.R.,\gamma}^I$ se define en la ecuación (23), es decir

$$\hat{W}_{S.R.,\gamma}^I = \hat{W}_{\gamma}^I - \hat{W}_{L.R.}^I \quad (26)$$

Puesto que nos ocuparemos de potenciales representativos de iones, escribiremos el potencial para spin γ del grupo I de la siguiente forma compacta

$$\hat{W}_{\gamma}^I = \sum_{ij} | \chi_i^I \rangle C_{ij}^{I,\gamma} \langle \chi_j^I | + \frac{q_I}{r}$$

donde hemos despreciado términos dipolares y de orden superior en el término de largo alcance y los operadores de Coulomb de corto alcance, de intercambio de spin γ y de proyección de spin γ contribuyen al conjunto de coeficientes $\{ C_{ij}^{I,\gamma} \}$.

5.3. El caso de la función de onda del cluster UHF.

El uso de potenciales modelo compactos no restringidos (ecuación (27)) permite el cálculo de la función de onda del cluster inmerso en un entorno con spin neto distinto de cero. En principio, podríamos utilizar una función de onda MCSCF para describir a los electrones del cluster, ya que el punto de partida es la ecuación (3). Al integrar para las variables de spin debe tenerse cuidado de utilizar los UCMPs para spin α o β cuando se utilizan orbitales con factores de spin α o β , respectivamente.

Si el cluster se describe a nivel Hartree–Fock el potencial del entorno que sienten los electrones alfa será diferente al que sienten los electrones beta, debido a las

contribuciones de intercambio y de proyección. Por tanto, debería usarse una función de onda UHF para el cluster. Es posible, sin embargo, utilizar una función de onda restringida. Entonces se ignoran los efectos de polarización de spin pero se evitan los inconvenientes presentes en la función de onda UHF.

En este trabajo utilizaremos funciones de onda UHF para el cluster. Se demuestra fácilmente que las fórmulas que permiten la obtención de los mejores orbitales del cluster son

$$\hat{F}_\alpha^{eff} | \phi_i^\alpha \rangle = \epsilon_i^\alpha | \phi_i^\alpha \rangle \quad (28)$$

$$\hat{F}_\beta^{eff} | \phi_i^\beta \rangle = \epsilon_i^\beta | \phi_i^\beta \rangle \quad (29)$$

donde los operadores de Fock efectivos para spin arriba, \hat{F}_α^{eff} , y abajo, \hat{F}_β^{eff} , son muy parecidos al operador de Fock usual para el cluster aislado. \hat{F}_α^{eff} y \hat{F}_β^{eff} incluyen las interacciones cluster-entorno en los términos monoeléctricos dependientes de spin

$$\hat{F}_\gamma^{eff} = \hat{h}_\gamma^{eff} + \hat{G}_\gamma \quad (30)$$

\hat{G}_γ ($\gamma = \alpha, \beta$) es el operador de interacción electrón-electrón que aparece en la teoría UHF usual y \hat{h}_γ^{eff} es

$$\hat{h}_\gamma^{eff} = \hat{h} + \sum_{I \in env} \hat{W}_\gamma^I \quad (31)$$

5.4. Examinando el método UCMP. Interacciones magnéticas en KNiF₃.

En esta sección probaremos el método UCMP para el cálculo de las interacciones magnéticas en sólidos. Esto es un examen bastante duro debido a que las diferencias de

energía entre estados electrónicos que se diferencian sólo en los acoplamientos de spin son muy pequeñas.

El KNiF_3 presenta una estructura de perovskita cúbica¹⁰ y se sabe que es un ejemplo de sistema de Heisenberg de intercambio entre vecinos próximos^{11,12}. El camino de intercambio que conecta vecinos próximos equivalentes consiste en enlaces F–Ni–F lineales¹³. Por tanto, el mecanismo de superintercambio predominante resulta en una fase antiferromagnética, en la que cada níquel se acopla a sus seis vecinos equivalentes más próximos.

5.4.1. Detalles de cálculo.

Se han utilizado tres modelos diferentes. El más simple contiene sólo grupos monocéntricos y corresponde a una descripción puramente iónica del sistema. El siguiente modelo consiste en un cluster NiF^+ rodeado de un conjunto de cargas puntuales y un UCMP, (Ni^{2+}), que representa a un catión que forma un enlace Ni–F–(Ni) de 180° (ver Fig. 1.1). Este modelo introduce parte de la deslocalización de los orbitales del cation en los orbitales del anión. Sin embargo, sólo se da cuenta de una interacción magnética Ni–F–(Ni) y no se introducen efectos colectivos. Finalmente, consideraremos el cluster NiF_6^{4-} rodeado por los seis cationes níquel vecinos representados como UCMPs (ver Fig. 1.2) y un conjunto de cargas puntuales. Este último modelo introduce más deslocalización de los orbitales del catión en la banda "p" de los aniones y también da cuenta de efectos colectivos de acoplamiento de spin.

En todos los clusters se utiliza la geometría experimental, que se mantiene fija¹⁰.

Las bases de orbitales atómicos son (11s 8p 5d/4s 3p 3d) para Ni^{2+} , (7s 4p d/3s 2p d) para F^- y (13s 7p/6s 3p) para K^+ . Estas bases se han tomado del libro de Huzinaga¹⁴. Se han añadido funciones de polarización d para Ni^{2+} y F^- .

Se han utilizado las respectivas bases gaussianas descontraídas para la representación de los potenciales de corto alcance. Para los potenciales de largo alcance se han utilizado las cargas iónicas.

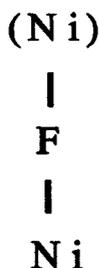


Fig. 1.1

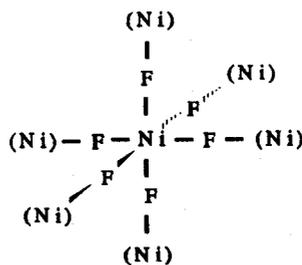


Fig. 1.2

Fig. 1. Modelos con dos y siete centros utilizados en los cálculos UCMP. Ni y F son iones que forman el grupo activo. (Ni) representa un catión introducido como UCMP.

5.4.2. Cálculo de J.

Usualmente, J se calcula a partir de la diferencia de energía entre estados electrónicos con diferentes multiplicidades de spin. En KNiF_3 , la configuración electrónica de los cationes Ni^{2+} es $t_{2g}^6 e_g^2$ y el estado fundamental es 3A_2 . Por ejemplo, el grupo $[\text{Ni}-\text{F}-\text{Ni}]^{3+}$ da lugar a estados singuletes, tripletes y quintupletes y J puede obtenerse de la diferencia de energía entre ellos. Sin embargo, en nuestros cálculos sólo se consideran estados con la misma multiplicidad de spin y se permite que el entorno tenga spin α o β . Desde el punto de vista de interacciones magnéticas, cada níquel puede considerarse como una partícula con momento angular de spin $S=1$ cuya interacción da lugar, por definición, a una diferencia de energía de $2J$ entre interacciones con spin alfa o beta del entorno. Por tanto, J puede estimarse de la diferencia de energía entre acoplamiento ferromagnético (entorno con spin α) y acoplamiento antiferromagnético (entorno con spin β) dividida dos veces entre el número de interacciones magnéticas.

5.4.3. Clusters monocéntricos.

Una elección natural es escribir la función de onda como un producto de

funciones monocéntricas iónicas

$$\Phi_{\text{KNiF}_3} = M \hat{A} \prod_{\lambda} \Phi_{\text{Ni}^{2+}(\lambda)} \prod_{\mu} \Phi_{\text{F}^{-}(\mu)} \prod_{\nu} \Phi_{\text{K}^{+}(\nu)} \quad (32)$$

Es posible optimizar la función de onda de cada subsistema inmerso en su entorno congelado. Cada ión está rodeado por un conjunto de primeros vecinos representados como UCMPs y un conjunto de cargas puntuales que introduce el campo de Madelung. Las funciones de onda iónicas se obtienen de forma autoconsistente siguiendo un esquema iterativo al estilo del método del ión perturbado¹⁵. Después de este cálculo tenemos diferentes funciones de onda iónicas que permiten obtener los correspondientes UCMPs. Se han calculado tanto la fase ferromagnética como la antiferromagnética y no se ha obtenido diferencia de estabilidad entre ellas. Por tanto, este modelo simple no es adecuado para dar cuenta de las interacciones magnéticas. Debe incluirse alguna deslocalización

5.4.4. Clusters bicéntricos.

El próximo paso es introducir un "enlace" Ni-F, es decir

$$\Phi_{\text{KNiF}_3} = M \hat{A} \Phi_{\text{NiF}} \prod_{\lambda} \Phi_{\text{Ni}^{2+}(\lambda)} \prod_{\mu} \Phi_{\text{F}^{-}(\mu)} \prod_{\nu} \Phi_{\text{K}^{+}(\nu)} \quad (33)$$

Para aislar un camino de intercambio Ni-F-Ni se ha incluido el primer Ni^{2+} del entorno como UCMP, el resto de los iones se representan con cargas puntuales. Los valores de J obtenidos son -17.1 K y -35.7 K a los niveles UHF y UMP2 respectivamente (ver Tabla II). Por tanto, la inclusión de una deslocalización Ni-F y de una interacción magnética en la función de onda es suficiente para dar cuenta del mecanismo de superintercambio. Merece la pena señalar que la correlación dinámica, introducida a nivel MP2, aumenta el valor de J en un 50%. Otra observación importante es la similitud de nuestros resultados con los presentados en la referencia 20, en la que se utilizan cálculos CASSCF y CASCI para el cluster Ni_2F^{3+} (ver Tabla I). Nuestra

aproximación, aunque trata explícitamente sólo una unidad NiF^+ , da una respuesta adecuada al problema magnético.

5.4.5. El cluster heptacéntrico.

Otra posibilidad que hemos explorado es permitir la formación de un cluster NiF_6^{4-} octaédrico cluster. En este caso la función de onda del cluster se escribe como

$$\Phi_{KNIF_3} = M \hat{A} \Phi_{\text{NiF}_6^{4-}} \prod_{\lambda} \Phi_{\text{Ni}^{2+}(\lambda)} \prod_{\mu} \Phi_{\text{F}^{-}(\mu)} \prod_{\nu} \Phi_{\text{K}^{+}(\nu)} \quad (34)$$

Los seis níqueles vecinos más próximos al cluster NiF_6^{4-} se representan como UCMPs y el potencial debido al resto de los iones se introduce con cargas puntuales. La diferencia de energía entre el cluster rodeado por seis cationes con spin alfa y el cluster rodeado por seis cationes con spin beta es 12J ya que se incluyen seis interacciones magnéticas. Este modelo también introduce la deslocalización de los orbitales magnéticos en la banda "p" de los aniones, así como efectos colectivos. Los valores de J obtenidos son -22.5 K y -49.0 K para cálculos UHF y UMP2, respectivamente (ver Tabla II). Este último valor, -49.0 K, es muy buen resultado si tenemos en cuenta que sólo se introduce un único centro magnético explícitamente y puede ser comparado con el mejor resultado dado en la referencia 20, -47.0 K, obtenido de un cálculo CASCI más corrección perturbacional multireferencial de segundo orden en un cluster $\text{Ni}_2\text{F}_{11}^{7-}$ (ver Tabla I).

Resumiendo, puede decirse que la inmersión en UCMPs de clusters que permitan alguna deslocalización Ni-F nos da valores razonables de la constante de acoplamiento magnético J cuando se comparan con otros cálculos ab initio mucho más costosos. Los valores están también razonablemente cerca del valor experimental, -89 K. Nuestros cálculos también muestran los tres mismos factores relevantes que los señalados en las referencias 7-9: (1) la, ya mencionada, deslocalización Ni-F, (2) la correlación dinámica y (3) las interacciones colectivas.

Tabla I. Constantes de acoplamiento magnético obtenidas con cálculos UCMP-UHF y UCMP-UMP2. J se da en unidades K (1 Hartree = 315776.05 K). Sólo se incluye una interacción Ni-F-Ni en los cálculos con el cluster NiF^+ . En los cálculos con el cluster NiF_6^{4-} se consideran seis interacciones de superintercambio.

Cluster \ Cálculo	UHF	UMP2
NiF^+	-17.1	-35.7
NiF_6^{4-}	-22.5	-49.0

Tabla II. Algunos valores de la constante de acoplamiento magnético, J, obtenidos por Casanova e Illas⁷⁻⁹. J se da en unidades K. El espacio activo en los cálculos CAS incluye a los orbitales magnéticos de capa abierta. Los clusters Ni_2F^{3+} y $\text{Ni}_2\text{F}_{11}^{7-}$ introducen una interacción Ni-F-Ni. El cluster cíclico $\text{Ni}_4\text{F}_4^{4+}$ introduce cuatro de estas interacciones.

Cluster \ Cálculo	CASSCF ^a	CASSCF+SCI ^b	CASCI+2ND ^c
Ni_2F^{3+}	-13.3	-23.0	-23.0
$\text{Ni}_2\text{F}_{11}^{7-}$	-25.6	-45.1	-47.0
$\text{Ni}_4\text{F}_4^{4+}$	-	-	-29.4

- a) J es la diferencia singulete-triplete a nivel CASSCF.
- b) CI seleccionado utilizando orbitales CASSCF. En el cálculo CI se incluyen los determinantes que, según la teoría de perturbaciones quasidegenerada, contribuyen al valor de J.
- c) Cálculo CASCI más estimación perturbativa de la energía de correlación dinámica.

5.5. El acoplamiento de intercambio en el método UCMP.

Estudiaremos ahora cómo se introduce la interacción de superintercambio en nuestro modelo. Para ello, es conveniente hacer algunas comparaciones con otros esquemas ab initio de cálculo de interacciones magnéticas.

En primer lugar, compararemos nuestro método con el cálculo perturbativo directo de la diferencia de energía singulete-triplete^{16,17}. El punto de partida es un cálculo Hartree-Fock restringido para el estado de mayor multiplicidad de spin. Esta solución Hartree-Fock es simétrica, en el sentido de que ambos centros metálicos se tratan de la misma forma, y deslocalizada. A este nivel, sólo los electrones de capas abiertas participan en la interacción magnética y, debido a la menor repulsión interelectrónica para la función de onda del triplete que para el singulete, el acoplamiento más estable es ferromagnético. Los orbitales canónicos de capa abierta se localizan para dar lugar a los llamados "orbitales magnéticos ortogonales" (OMOs). A primer orden, la diferencia de energía se relaciona con la integral de intercambio entre los dos OMOs y también favorece al acoplamiento ferromagnético. Las contribuciones antiferromagnéticas aparecen con las correcciones de segundo orden: intercambio cinético, transferencia de carga e intercambio más polarización. El efecto de estas contribuciones de segundo orden es la introducción de la polarización de spin necesaria para estabilizar el acoplamiento antiferromagnético. Por tanto, con este esquema se da cuenta inicialmente de la deslocalización electrónica y la correlación y polarización de spin se introducen posteriormente.

Nuestro método contrasta con el que hemos expuesto. En primer lugar, nuestro tratamiento no es simétrico, es decir, ambos centros metálicos no se tratan como iguales. Debido a esto no es posible incluir efectos tales como transferencia monoeléctricas Ni-Ni (intercambio cinético). En segundo lugar, tenemos soluciones localizadas y la polarización de spin se introduce desde el principio.

También es conveniente comparar nuestra aproximación de construcción por bloques con el método propuesto por Lepetit y colaboradores en el que se aprovecha la

multiplicidad de soluciones Hartree–Fock de simetría rota en términos de orbitales intersticiales para estudiar el magnetismo en pequeños clusters de litio¹⁸. En este método, se propone un mecanismo en dos etapas: Primero se obtiene un conjunto de orbitales localizados (intersticiales) de una solución UHF. Este paso introduce deslocalización de corto alcance que es crucial para estabilizar al cluster frente a los átomos separados. Segundo, comenzando con los orbitales intersticiales, se obtienen varias soluciones UHF permitiendo diferentes acoplamientos de spin. Las energías de las diferentes soluciones UHF se utilizan para definir interacciones de intercambio efectivas. En este segundo paso se incluyen efectos de deslocalización al permitir transferencias monoeléctricas entre intersticios adyacentes.

En nuestro modelo se observa un efecto similar: sólo hace falta una deslocalización Ni–F para obtener el comportamiento magnético apropiado. Esta mezcla de orbitales introduce polarización de spin que, como demostraremos, contribuye a la estabilización del acoplamiento antiferromagnético. No se permite ninguna deslocalización Ni–Ni. De hecho, los cationes se tratan como subsistemas separables. Se demostrará que la interacción cluster–entorno también favorece el acoplamiento antiferromagnético una vez que la polarización de spin intracluster ha tenido lugar. Por tanto, debido al tratamiento no simétrico de la interacción Ni–F–Ni, aparecen dos contribuciones, intracluster y extracluster, al acoplamiento magnético. Exploraremos el origen de estas contribuciones.

Para simplificar consideraremos un sistema magnético hipotético A–L–B. A y B son dos subsistemas metálicos y cada uno contiene un electrón localizados en orbitales magnéticos a y b. El ligando L posee dos electrones con spines alfa y beta y localizados en orbitales espaciales l_1 y l_2 respectivamente. Pueden escribirse las siguientes funciones monodeterminantes, dependiendo del acoplamiento paralelo o antiparalelo de spines de A y B

$$\Phi^{11} = | a l_1 \bar{l}_2 b | = M \hat{A} | a l_1 \bar{l}_2 || b | = M \hat{A} \Phi_{AL}^1 \Phi_B^1 \quad (35)$$

$$\Phi^{11} = | a l_1 \bar{l}_2 \bar{b} | = M \hat{A} | a l_1 \bar{l}_2 | | \bar{b} | = M \hat{A} \Phi_{AL}^1 \Phi_B^1 \quad (36)$$

Estas ecuaciones reflejan que el sistema se construye de los fragmentos AL y B y que no permitimos deslocalización entre ellos. La función de onda Φ_B se mantiene congelada. Se requiere que Φ_{AL} y Φ_B satisfagan las condiciones de ortogonalidad fuerte usuales. Bajo estas condiciones, la energía total del sistema puede escribirse de la siguiente forma, como debida a contribuciones de energías de intragrupo (energías netas) y de intergrupo (energías de interacción).

$$E_{tot}^{11} = E_{AL}^{net1} + E_B^{net1} + E_{AL-B}^{int11} \quad (37)$$

$$E_{tot}^{11} = E_{AL}^{net1} + E_B^{net1} + E_{AL-B}^{int11} \quad (38)$$

Debido a que la energía neta de B es la misma en ambas ecuaciones la diferencia de energía entre los acoplamientos ferro y antiferromagnéticos puede escribirse como

$$\Delta E = E_{tot}^{11} - E_{tot}^{11} = \Delta E_{AL}^{net} + \Delta E_{AL-B}^{int} \quad (39)$$

Por tanto, podemos escribir la diferencia de energía entre ambos acoplamientos como suma de términos 1) intracluster ΔE_{AL}^{net} , y 2) extracluster, ΔE_{AL-B}^{int} .

5.5.1. La contribución intracluster a la interacción magnética.

Este término tiene su origen en la polarización de spin de los electrones del ligando debido a la presencia del potencial dependiente de spin debido a B. Si el grupo B tiene, por ejemplo, spin hacia abajo, el orbital l_1 se polariza hacia B. Por tanto, el electron en l_2 estará preferentemente localizado en el lado opuesto de L, cerca del centro A. La orientación de spin de A, arriba o abajo, dependerá de su interacción con el ligando cuyo spin está polarizado.

La polarización de spin introducida en la función de onda UHF puede verse como el resultado de la mezcla de determinantes iónicos con un determinante neutro,

que se obtiene del un cálculo Hartree–Fock restringido.

Sea Φ_{AL}^0 un determinante obtenido de un cálculo RHF en el que se desprecia el potencial del entorno, o al menos su dependencia del spin.

$$\Phi_{AL}^0 = | a \ l \ \bar{l} | \quad (40)$$

Este determinante se construye de orbitales–spin que son funciones propias del operador de Fock \hat{F}_{AL}^0 . La energía neta dada por el determinante RHF es el valor promedio del Hamiltoniano del cluster AL en el que se desprecia el potencial del entorno

$$E_{AL,0}^{net} = \langle \Phi_{AL}^0 | \hat{H}_{AL}^0 | \Phi_{AL}^0 \rangle \quad (41)$$

Con este espacio activo formado por a , l y \bar{l} y el compañero beta de a , \bar{a} , la siguiente estructura iónica

$$\hat{a}_a^+ \hat{a}_{\bar{l}} \Phi_{AL}^0 = | a \ \bar{a} \ l | = \Phi_{AL} \quad (42)$$

en la que el electrón beta inicialmente en \bar{l} se transfiere a \bar{a} , interacciona directamente con Φ_{AL}^0 . Es de esperar que otros determinantes, con excitaciones a orbitales de mayor energía, interaccionen menos con el estado neutro AL. Por tanto, una buena función de onda con polarización de spin para AL cuando el potencial de B, dependiente del spin, se activa puede escribirse , utilizando normalización intermedia, como

$$\Phi_{AL} = [1 + C \hat{a}_a^+ \hat{a}_{\bar{l}}] \Phi_{AL}^0 \quad (43)$$

A primer orden de la teoría de perturbaciones el coeficiente de mezcla, C, viene dado por

$$C = \frac{\langle \Phi_{AL}^0 | \hat{H}_{AL}^{eff} | \hat{a}_a^+ \hat{a}_l^- \Phi_{AL}^0 \rangle}{\Delta E_{AL \rightarrow A^-L}} = \frac{\langle \bar{a} | \hat{F}_{AL}^{eff} | \bar{l} \rangle}{\Delta E_{AL \rightarrow A^-L}} \quad (44)$$

donde $\Delta E_{AL \rightarrow A^-L}$ es la diferencia de energía entre los determinantes neutro e iónico. El hamiltoniano y operador de Fock efectivos incluyen el potencial del entorno, B, de la forma usual.

El cambio en la energía efectiva de AL debido a la contribución del estado iónico es, a segundo orden

$$E_{eff}^{(2)} = - \frac{\langle \bar{a} | \hat{F}_{AL}^{eff} | \bar{l} \rangle^2}{\Delta E_{AL \rightarrow A^-L}} \quad (45)$$

El tratamiento variacional de Φ_{AL}^0 consiste principalmente en cambiar \bar{l} en \bar{l}_2

$$l_2 = l + \frac{\langle a | \hat{F}_{AL}^{eff} | l \rangle}{\Delta E_{AL \rightarrow A^-L}} a \quad (46)$$

Consecuentemente, despreciando efectos de polarización de spin diferentes de la mezcla de los orbitales espaciales l y a, se cumple la siguiente igualdad aproximada

$$\Phi_{AL}^{UHF} \approx \Phi_{AL} \quad (47)$$

y el cambio de energía del cluster AL debido al cálculo UHF viene dado por la ecuación (45)

La energía neta del cluster AL con spin polarizado es

$$E_{AL}^{net} = \langle \Phi_{AL}^{UHF} | \hat{H}_{AL}^0 | \Phi_{AL}^{UHF} \rangle \quad (48)$$

y, utilizando esta última ecuación y las ecuaciones (43) y (47) puede probarse fácilmente que el cambio de energía neta debido al cálculo UHF es proporcional el cuadrado del coeficiente de mezcla, C, y a la energía neta del estado iónico A^-L^-

$E_{AL}^{net} = \langle \Phi_{A-L} | \hat{H}_{AL}^0 | \Phi_{A-L} \rangle$, es decir

$$E_{AL}^{net} = E_{AL,0}^{net} + C^2 E_{A-L}^{net} \quad (49)$$

Los valores del coeficiente C cuando ambos, A y B, spins están acoplados paralela o antiparalelamente, $C_{\uparrow\uparrow}$ o $C_{\uparrow\downarrow}$, respectivamente, puede escribirse como

$$C_{\uparrow\uparrow} = \frac{J_{al}}{(\epsilon_a^0 + J_a) - (\epsilon_l^0 + J_l)} \quad (50)$$

$$C_{\uparrow\downarrow} = \frac{J_{al} + R_{al}}{(\epsilon_a^0 + J_a) - (\epsilon_l^0 + J_l) + R_{aa} - R_{ll}} \quad (51)$$

donde J_{al} y R_{al} son las interacciones de la densidad de transición a^*l con los potenciales de Coulomb, \hat{J}_b , y de corto alcance dependiente de spin, $\hat{P}_b - \hat{K}_b$, respectivamente.

$$J_{al} = \langle a | \hat{J}_b | l \rangle \quad (52)$$

$$R_{al} = \langle a | \hat{P}_b - \hat{K}_b | l \rangle \quad (53)$$

ϵ_a^0 y ϵ_l^0 son las energías orbitales para el cluster AL no perturbado, descrito por el determinante restringido Φ_{AL}^0 . R_{aa} y R_{ll} son las energías de interacción de los electrones en orbitales espaciales a y l, respectivamente, con el potencial de corto alcance dependiente de spin de B.

$$R_{aa} = \langle a | \hat{P}_b - \hat{K}_b | a \rangle \quad (54)$$

$$R_{ll} = \langle l | \hat{P}_b - \hat{K}_b | l \rangle \quad (55)$$

De estas ecuaciones podemos ver que el valor de C depende de la relación entre (1) la interacción de una densidad de transición con el potencial de B y (2) el coste energético para transferir un electrón con spin beta desde B hasta A. El primer factor favorece la mezcla entre los estados neutro e iónico, mientras que el factor (2) actúa en sentido opuesto.

La contribución intracluster al acoplamiento magnético puede escribirse como

$$\Delta E_{AL}^{net} = (C_{1l}^2 - C_{1l}^2) \Delta E_{A'L}^{net} \quad (56)$$

Por tanto, ΔE_{AL}^{net} depende de los valores absolutos relativos de C_{1l} y C_{1l} . Es conveniente definir dos cantidades: la relación de correlación, χ_C , y la relación de deslocalización, χ_D , dadas por

$$\chi_C = \left| \frac{(\epsilon_a^0 + J_{aa}) - (\epsilon_l^0 + J_{ll}) + R_{aa} - R_{ll}}{(\epsilon_a^0 + J_{aa}) - (\epsilon_l^0 + J_{ll})} \right| \quad (57)$$

$$\chi_D = \left| \frac{J_{al} + R_{al}}{J_{al}} \right| \quad (58)$$

La relación de correlación depende de las interacciones electrón-electrón en los orbitales a y l y nos dice cómo la inclusión del potencial de corto alcance dependiente de spin de B cambia la energía de la transición $AL \rightarrow A'L^+$. Un potencial de corto alcance principalmente repulsivo lleva a un pequeño valor de χ_C por lo que favorece la mezcla con el estado iónico. El valor de la relación de deslocalización depende de la interacción de la densidad de transición con el potencial de corto alcance, R_{al} . Un valor

de χ_D mayor/menor que uno muestra que el potencial dependiente de spin favorece/desfavorece el acoplamiento antiferromagnético.

La contribución intracluster al acoplamiento magnético aparece cuando la relación entre los coeficientes de mezcla, que puede escribirse como

$$\lambda = \frac{C_{11}}{C_{11}} = \frac{\chi_c}{\chi_D} \quad (59)$$

es diferente de uno. Si el efecto del potencial de corto alcance es disminuir la relación de correlación y aumentar la relación de deslocalización, entonces $\lambda < 1$ y el cambio en energía neta favorece el acoplamiento antiferromagnético respecto al ferromagnético. Es de esperar que el valor de la integral de transición R_{11} sea pequeño ya que los potenciales de intercambio y de proyección introducen efectos no locales y de corto alcance. Por tanto, la principal diferencia entre los acoplamientos paralelos y antiparalelos debe venir del cambio en la relación de correlación.

Se ha evaluado la contribución intracluster a la constante de acoplamiento J para el cluster heptacéntrico presentado anteriormente. Este cálculo se realiza fácilmente a partir de la diferencia entre energías netas para cationes vecinos con spines alfa y beta. A nivel UHF esta contribución es -8.2 K, lo que representa un 36% del total, -22.4 K. La energía de correlación dinámica obtenida del cálculo UMP2 aparece sólo de efectos intracluster, por lo que la contribución intracluster al nivel UMP2 es -34.7 K, un 71% del total, -49.0 K. Por tanto, para este sistema, el acoplamiento antiferromagnético favorece la polarización de spin intracluster ($\lambda < 1$) y la correlación dinámica intracluster, dando una energía neta más baja que para el acoplamiento ferromagnético.

5.5.2. La contribución extracluster a la interacción magnética.

Este término aparece debido a las interacciones entre dos sistemas débilmente interaccionantes con momento angular de spin neto no nulo. En nuestro modelo A-L-B el potencial del entorno que actúa sobre AL (ver ecuación (22)) tiene contribuciones no dependientes del spin (electrostática) y dependientes del spin (intercambio y

ortogonalidad). Los términos electrostáticos son idénticos para los acoplamientos ferro y antiferromagnéticos por lo que sólo las interacciones dependientes de spin intervienen en ΔE_{AL-B}^{int} . Es fácil probar que

$$\Delta E_{AL}^{int} = R_{aa} + R_{l_1 l_1} - R_{l_2 l_2} \quad (60)$$

R_{aa} , $R_{l_1 l_1}$ y $R_{l_2 l_2}$ son las interacciones de los electrones en los orbitales a, l_1 y l_2 con el potencial de corto alcance debido al electrón desapareado en el subsistema B. Si la deslocalización es débil, tal como ocurre en sistemas enlazados iónicamente, el primer sumando, R_{aa} , debe ser pequeño. Por tanto, el signo de la contribución extracluster depende del balance entre el corto alcance que sienten los electrones en l_1 y l_2 . El orbital l_2 debe estar polarizado hacia el centro A ya que está ocupado por un electrón con spin beta. Esta polarización puede verse también como la mezcla entre los estados neutro, AL, e iónico, A^-L^+ , tal como se discutió antes. Debido a esto, el potencial de corto alcance que siente el electrón alfa en l_1 debe ser mayor que el potencial de corto alcance que siente el electrón beta en l_2 .

La consecuencia de la polarización de spin del ligando es que la contribución extracluster al valor de J es negativa, es decir, favorece el acoplamiento antiferromagnético frente al ferromagnético. En KNiF_3 el número de interacciones aumenta, pero su naturaleza no cambia. La diferencia entre energías de interacción para ambos acoplamientos es -14.2 K para el cluster heptacéntrico (64% del total UHF, -22.4 K, y 29% del total UMP2, -49.0 K)

5.6. Resumen.

En este trabajo se ha extendido el método de los Potenciales Modelo Compactos al cálculo ab initio de clusters inmersos en entornos dependientes de spin. En concreto, se ha resuelto el caso de grupos de entorno descritos por funciones de onda UHF, para

los que se han propuesto Potenciales Modelo Compactos no Restringidos, UCMP. El UCMP se basa en las mismas ideas que otros métodos de embedding: la separabilidad cluster-entorno y la descripción congelada del entorno. El UCMP se escribe de forma conveniente como suma de potenciales de corto y largo alcance. La contribución de largo alcance se representa, de la forma usual, por una funcional local simple. El potencial de corto alcance que actúa sobre electrones de spin alfa es diferente del que actúa sobre spin beta debido a los operadores de proyección y de intercambio.

El UCMP es fácil de obtener directamente de la función de onda UHF de los grupos de entorno. También es fácil de utilizar porque su incorporación en el Hamiltoniano monoeléctrico del grupo activo nos lleva sólo al cálculo de integrales monoeléctricas sencillas. El UCMP no está limitado a la representación de grupos esféricos o monocéntricos.

Se han implementado cálculos UHF y UMP2 de cluster inmersos en UCMPs. La única diferencia con los cálculos UHF usuales es que, con los UCMPs, los hamiltonianos monoeléctricos para electrones alfa y beta difieren debido a los diferentes potenciales de entorno.

Este método se ha probado para el cálculo de la constante de acoplamiento magnético, J , en KNiF_3 . Se han utilizado tres diferentes clusters, con uno, dos y siete centros. Los resultados numéricos muestran que si se permiten al menos una deslocalización Ni-F y una interacción de intercambio (Ni-F)-(Ni), se obtiene una descripción magnética apropiada. Por tanto, no deben utilizarse cluster monocéntricos para estudiar interacciones magnéticas en sólidos. Los resultados mejoran apreciablemente si se permiten seis deslocalizaciones Ni-F y se incluyen seis interacciones magnéticas en el modelo. La correlación dinámica, al nivel MP2, también mejora considerablemente el valor de J . El mejor valor, obtenido para un cluster NiF_6^{4-} rodeado de seis Ni^{2+} -UCMPs, al nivel UMP2, es -49.0 K. Esto se considera un resultado muy bueno. La ventaja de nuestro método es que, aunque sólo se calcula un centro metálico cada vez, se introduce el efecto de seis níqueles vecinos sobre el cluster.

También hemos investigado cómo aparece la interacción de superintercambio en

nuestro método. Se han considerado contribuciones extra e intra-cluster al valor de J .

El término intracluster es debido a la polarización de spin del ligando, F^- , gracias a su mezcla con los orbitales localizados en el níquel central. La polarización de spin puede verse también como la mezcla de un estado neutro con estados iónicos adyacentes. Esto permite escribir expresiones aproximadas, perturbativas, para la contribución de intracluster a J . Estas ecuaciones reflejan los principales factores que gobiernan la interacción magnética: deslocalización y repulsión electrón-electrón. Se ha calculado el término intracluster para el modelo heptacéntrico y puede comprobarse que dicha contribución favorece el acoplamiento antiferromagnético.

El término extracluster se debe a las diferentes interacciones dependientes del spin, ortogonalidad e intercambio cluster-entorno. El carácter principalmente repulsivo de este potencial de corto alcance y la polarización de spin debida a las deslocalizaciones intracluster favorecen el acoplamiento antiferromagnético. Esto se ha comprobado numéricamente.

Esperamos que este método sea útil para hacer cálculos ab initio de clusters inmersos en entornos dependientes de spin. Un campo fructífero parece ser el cálculo de interacciones magnéticas en sólidos iónicos, para los que se evita la inclusión de varios centros metálicos en el cluster. Este campo es de especial interés debido a la relación entre magnetismo y superconductividad en los nuevos superconductores derivados de La_2CuO_4 , que son aislantes antiferromagnéticos cerca de las transiciones de Mott.

Referencias.

1. W.A. Picket, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433(1989).
2. P.W. Anderson, *Science* **235**, A460(1964).
3. T.C. Zhang t T.M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759(1988).
4. J. Zaanen y G.A. Sawatzky, *Can. J. Phys.* **65**, 1262(1987).
5. A.J. Watchers y W.C. Nieuwpoort, in *Selectes Topics in Molecular Physiscs*, editado por E. Clementi (Verlag-Chemie, Weinhem 1972), pp. 135-142.
6. R.L. Martin, *J. Chem. Phys.* **98**, 8691(1993).
7. F. Illas, J. Casanovas, M.A. Gracia-Bach, R. Caballol y O. Castell,tacPhys. Rev. Lett. **71**, 3549(1993).
8. J. Casanovas y F. Illas, *J. Chem. Phys.*, en prensa.
9. J. Casanovas, J. Rubio y F. Illas, *Chem. Phys.*, en prensa.
10. K. Knox, *Acta Cryst.* **14**, 583(1961).
11. V. Scatturin, L. Corliss, W. Elliot y J. Hastings, *Acta Cryst.* **14**, 19(1960).
12. K. Hirakawa, K. Hirakawa y T. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 2063(1960).
13. Y. Yamaguchi y N. Sakamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **27**, 1444(1969).
14. J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai y H. Takewaky, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, editado por S. Huzinaga (Elsevier, Amsterdam, 1984).
15. V. Luaña y L. Pueyo, *Phys. Rev. B* **41**, 3800(1990).
16. P. de Loth, P. Cassoux, J.P. Daudey, J.P. Malrieu, *J. Am Chem. Soc.* **103**, 4007(1981).
17. M.F. Charlot, M. Verdaguer, Y. Journaux, P. de Loth y J.P. Daudey, *Inorg. Chem.* **23**, 3801(1984).
18. M.B. Lepetit, J.P. Malrieu y F. Spiegelmann, *Phys. Rev. B* **41**, 8093(1990).

Conclusiones.

1. Se han identificado cuatro aspectos clave para la descripción mecanocuántica de fenómenos locales en sistemas con muchos electrones: 1) Separabilidad cluster-entorno, 2) descripción del cluster, 3) descripción del entorno y 4) simulación de operadores de interacción cluster-entorno.

2. Se ha propuesto una ecuación general para la obtención variacional de la función de onda del cluster. Esta ecuación se basa en 1) orbitales canónicos localizados en el cluster, 2) descripción congelada del entorno y 3) fuerte ortogonalidad cluster-entorno. Esta ecuación general se simplifica a la ecuación de Huzinaga cuando tanto el cluster como su entorno se describen por funciones de onda monodeterminantes.

3. En el caso de entorno fácilmente localizable no solapante, con subsistemas descritos por funciones de onda RHF, las interacciones cluster-entorno pueden evaluarse de una forma computacionalmente conveniente a través de Potenciales Modelo Compactos.

4. Se han formulado e implementado los gradientes analíticos de la energía del cluster inmerso en Potenciales Modelo Compactos.

5. Se ha formulado e implementado una ecuación que permite el cálculo de la polarización del entorno, inicialmente congelado, a partir de polarizabilidades de grupos de entorno y del campo eléctrico creado por el cluster. El uso de Potenciales Modelo Compactos y la evaluación perturbativa de la polarización para cluster pequeños da resultados muy parecidos a los obtenidos con clusters de mayor tamaño. Esto se ha probado para la hidrólisis del agua sobre una superficie ideal Al/MgO(100).

Conclusiones.

6. Se ha estudiado la adsorción de CO sobre MgO(100). Los resultados a nivel Hartree-Fock para clusters inmersos en CMPs están en buen acuerdo con los obtenidos con clusters de mayor tamaño y cálculos Hartree-Fock periódicos.

7. Se ha desarrollado e implementado el Potencial Modelo representativo de una capa abierta descrita por una función de onda UHF. Se han realizado cálculos UHF y UMP2 para obtener la constante de acoplamiento magnético de KNiF₃. Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los calculados por otros autores por medio de otros modelos más costosos

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal Intelectual por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. Jose Antonio Mejias Moreno
titulada _____

acordó otorgarle la calificación de Apto con Lode

Sevilla, 20 de Diciembre 1997

El Vocal,

Antonio Ruiz

El Presidente

[Signature]

El Vocal,

[Signature]

El Secretario,

[Signature]

El Vocal,

[Signature]

El Doctorado,

Ja. Mejias



500558056

FQU I T/568