

COMUNICACIONES A LA ACADEMIA

presentadas en las Sesiones Científicas celebradas en las fechas que se indican

NUEVOS MODELOS Y TECNICAS PARA EL ESTUDIO DE ESTRUCTURAS ELECTRONICAS (*)

J. Fernández Rico y J. I. Fernández-Alonso

Departamento de Química Física y Química Cuántica

Centro Coordinado del C. S. I. C.

Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid

I. Introducción

La mayor parte de los cálculos de la estructura electrónica se realizan empleando algunos de los métodos Hartree-Fock. Estos métodos, hijos del modelo de Hartree [1] y del tratamiento variacional de Fock [2] y Slater [3], pueden clasificarse atendiendo a tres criterios; a saber: la función variacional empleada; el procedimiento de búsqueda de la solución variacional; y, finalmente, la manera de calcular los elementos de matriz del Hamiltoniano.

Aunque el número de métodos que se pueden utilizar combinando una característica de cada grupo, resulta impresionante, los más empleados son, con gran diferencia, los métodos SCF (Self-Consistent-Field) y RHF (Restricted-Hartree-Fock) en sus versiones «ab initio» o «semiempíricas». Estas últimas, cuya consistencia teórica ha sido muy discutida, fueron muy empleadas durante la primera parte de la década de los 70, pero están actualmente siendo relegadas a un segundo plano por los químicos teóricos. Por ello, nuestras contribuciones se centran, básicamente, en los métodos RHF «ab initio».

En la aplicación de éstos se presentan dificultades debidas a fallos de los procedimientos de optimización de la energía junto a otras relacionadas con el tiempo de cálculo. El hecho de que este tiempo aumente proporcionalmente a la cuarta potencia del número de las funciones de base empleadas, restringe su campo de aplicación a

(*) Presentada en la sesión celebrada el 14 de enero de 1981.

sistemas pequeños, es decir, limita su interés en el campo de la Química. Además, incluso el estudio de estos pequeños sistemas, resulta con frecuencia imposible debido a los fallos de convergencia del proceso de optimización señalados antes. Puesto que estos fallos implican la pérdida total del esfuerzo de cálculo, hemos dedicado nuestra atención, en primer lugar, a este problema. Resuelto satisfactoriamente, estamos ahora trabajando en la resolución del primero. Nuestras contribuciones se resumen en las siguientes secciones.

II. Obtención de la solución RHF

Es bien conocido que el procedimiento más empleado en la búsqueda de la solución RHF, se basa en la sustitución de las ecuaciones íntegro-diferenciales que resultan del tratamiento variacional [4] por un problema algebraico equivalente. Como una alternativa, hemos puesto estas ecuaciones en correspondencia con un problema geométrico, enunciando el problema RHF en términos de la búsqueda del punto más bajo de la superficie asociada a una función variacional bien definida. El análisis de la forma de esta superficie nos ha permitido examinar el origen de los posibles fallos de los procedimientos convencionales [5] y desarrollar nuevas técnicas de minimización [6] especialmente eficaces. Como resultado logramos poner a punto un procedimiento que emplea: a) técnicas para obtener información sobre las principales características de esta superficie; b) mecanismos que optimizan según estas características, la longitud y dirección del desplazamiento hacia abajo, y c) mecanismos de retrocontrol que detectan y, si es preciso corrigen, los posibles errores que se comentan en el proceso. Siguiendo este procedimiento hemos elaborado un programa [7] de cálculo, que obtiene la solución con mayor rapidez (menos iteraciones y menos tiempo por iteración) que cualquier procedimiento convencional al uso y que, además, converge con seguridad a un mínimo.

III. El cálculo de los potenciales

La construcción de la representación matricial de los operadores de Coulomb J^I y del intercambio K^I , es el paso que más incide en el tiempo de cálculo. En efecto, sus elementos de matriz vienen dados

respectivamente por:

$$J_{rs}^I = \sum_{tu} v_{rstu} S_{tu}^I \quad (1-a)$$

y

$$K_{rs}^I = \sum_{tu} v_{rstu} S_{tu}^I \quad (1-b)$$

donde S_{tu}^I son los elementos de la matriz de densidad y v_{rstu} las integrales bielectrónicas, en la base empleada $\{\chi_r\}_{r=1}^m$, es decir

$$v_{rstu} = \int d\mathbf{z} d\mathbf{z}' x_r(\mathbf{r}) x_s(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} x_t(\mathbf{r}') x_u(\mathbf{r}') \quad (2)$$

Por tanto, para efectuar el cálculo, uno tiene que, primeramente, obtener y almacenar $\simeq m^4/8$ integrales y después, leerlas y usarlas, en cada paso del proceso iterativo de acuerdo con las ecuaciones (1). Por el contrario, en nuestro planteamiento, las matrices J^I y K^I vienen dadas por:

$$J^I = \int d\mathbf{z} D(\mathbf{r}) \text{Traza}[X^I(\mathbf{r})] \quad (3-a)$$

$$K^I = \int d\mathbf{z} D(\mathbf{r}) X^I(\mathbf{r}) \quad (3-b)$$

donde:

$$D(\mathbf{r})_{tu} = x_t(\mathbf{r}) x_u(\mathbf{r})$$

$$X^I(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{z} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} S^I D(\mathbf{r}')$$

y el problema consiste en descomponer eficazmente la matriz $X^I(\mathbf{r})$ en una suma de contribuciones atómicas y de enlace. Actualmente, hemos resuelto de manera satisfactoria la representación funcional de las contribuciones atómicas [8] y estamos trabajando en las de enlace. Puesto que, con este formalismo, no se requieren las integrales bielectrónicas, y estas matrices se calculan mediante procesos con m^3 , esperamos poder hacer cálculos «ab initio» en tiempos comparables a los requeridos por los métodos semiempíricos. No obstante, éste no es nuestro último objetivo. En efecto, los potenciales atómicos y de enlace pueden emplearse para desarrollar modelos de los grandes sistemas que aparecen en los estudios de Catálisis, Bioquí-

mica y Farmacología Cuántica, fenómenos de solvatación..., etc. Los resultados obtenidos hasta ahora sugieren que podremos abordar estos problemas en un plazo no lejano.

Bibliografía

- [1] HARTREE. 1928. «Proc. Camb. Phil. Soc.», **24**, 89.
- [2] SLATER. 1930. «Phys. Rev.», **35**, 210.
- [3] FOCK. 1930. «Zeits. fur Phys.», **61**, 126.
- [4] CARBÓ, R. and RIERA, J. M. 1978. *A general SCF theory*. Springer Verlag, Berl.
- [5] FERNÁNDEZ RICO and FANTUCCI. *Unified treatment of the RHF minimization methods*. Enviado para publicación.
- [6] FERNÁNDEZ RICO, GARCÍA DE LA VEGA y FERNÁNDEZ-ALONSO. *Techniques for the energy minimization*. Enviado para publicación.
- [7] FERNÁNDEZ RICO, PANIAGUA y FERNÁNDEZ-ALONSO. *Minimization procedures*. Enviado para publicación.
- [8] GALA, S. y LÓPEZ, R. Tesinas de Licenciatura (en curso).

REPRESENTACIONES DE LA DISTRIBUCION ELECTRONICA MOLECULAR MEDIANTE UNA MODIFICACION DEL METODO DE MULLIKEN (*)

M. Fernández Núñez y V. Moncho Morales

*Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía
Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense, Madrid (3)*

A representation of molecular electronic distributions by means of point charges located at the gravity centres of «partial electronic densities» is studied. The partial electronic densities are defined by an adequate decomposition of the total electronic density function. Various methods for making the decomposition are compared.

(*) Presentada en la sesión celebrada el 14 de enero de 1981.