

FUNCIONES TIPO ECKART PARA SISTEMAS ATOMICOS DE CUATRO Y SEIS ELECTRONES

L. DORESTE-SUAREZ, E. RUIZ-EGEA Y J.M. MARTIN-GONZALEZ
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain.

Recibido el 15 de Abril de 1985

Abstract.-

The Eckart type functions are defined as a spin non restricted wave function, in which each orbital is described by a single exponential function with adjustable exponent (C. Eckart, Phys. Rev. 86, 878 (1930)). In the present paper, the Eckart type function concept is extended to the projected and half-projected Hartree-Fock models. The corresponding Eckart type functions may be considered as approximations for these models. The quality of these approaches is checked in the case of the beryllium atom, and an application to the study of 3P state of the carbon atom is presented. The utility of the Eckart type functions is discussed, and some generalizations of them to other models are considered.

1.- Introducción.-

Las funciones tipo Eckart son aquellas funciones de onda de spin no-restringido en las cuales los orbitales están representados por una simple exponencial con exponente ajustable (1). El interés de estas funciones estriba en que simplifican el estudio de las diversas generalizaciones del modelo Hartree-Fock, de las cuales son aproximaciones. Por otra parte los orbitales óptimos obtenidos en un cálculo tipo Eckart forman una buena base para representar los spinorbitales en un cálculo autoconsistente.

En un trabajo anterior (2) ya estudiamos las ventajas de las funciones tipo Eckart en el estudio de los estados fundamentales y excitados de sistemas atómicos de dos, tres y cuatro electrones. Vimos, por ejemplo, como con dichas funciones era muy fácil estudiar el apantallamiento de un electrón en el campo de los otros. Asimismo, vimos cómo se simplificaba extraordinariamente la determinación de estados excitados y su ortogonalización con respecto a los de energía más baja.

La función Hartree-Fock semiprojectada (HPHF) fué definida como una combinación lineal de dos determinantes de Slater de spin no-restringido, siendo el segundo obtenido a partir del primero por intercambio de las funciones α por las β (3-4). Tal combinación es más manejable que la función Hartree-Fock completamente projectada (PHF), en la cual el número de determinantes crece como $\binom{n}{\alpha} + \binom{n}{\beta}$. Se ha comprobado, además, que en la función HPHF las contribuciones de los contaminantes de spin son muy pequeñas, lo que explica que la energía obtenida con este modelo sea muy próxima a la del modelo PHF (4).

Llamamos función de Eckart semiprojectada a la función tipo Eckart formada por dos determinantes de Slater, siendo el segun-

do obtenido a partir del primero por intercambio de las funciones α y β . En (3) se puede encontrar el primer ejemplo de un cálculo de este tipo.

Asimismo, llamamos función de Eckart proyectada a la función tipo Eckart completamente projectada. En el caso de dos electrones, la función Eckart proyectada coincide con la semiprojectada.

En el presente trabajo, se determina la función de Eckart semiprojectada para un sistema de seis electrones como el átomo de carbono, en cuyo caso debemos generalizar la definición de función semiprojectada para que abarque a este sistema de spin no compensado, observando simplemente que, puesto que la función RHF (5) consta de dos determinantes, la correspondiente HPHF (6) constará de cuatro, obtenidos los dos últimos a partir de los dos primeros por intercambio de las funciones α y β . Así mismo, para sistemas de cuatro electrones, se comparan resultados obtenidos mediante la función de Eckart semiprojectada con los obtenidos mediante la función HPHF. Es importante resaltar que nuestro objetivo no es introducir la mayor cantidad posible de correlación electrónica en el cálculo de la energía, sino estudiar la función tipo Eckart, y ver si es buena aproximación del correspondiente modelo Hartree-Fock generalizado, lo cual simplificaría enormemente el análisis de dicha generalización.

2.- Comparación Entre las Funciones Tipo

Eckart y las Funciones HPHF y PHF Autoconsistentes en el Caso del Atomo de Berylio.-

Como es sabido, la función HPHF se construye proyectando un determinante de spin no restringido sobre el espacio de los

estados de simetría S par (singlete quintuplete, etc...) o S impar (triplete, heptuplete, etc...). Dado que se proyecta sobre la mitad del espacio de las funciones propias de S^2 , se llama "semi" proyectada a dicha función (3-4).

En el caso de cuatro electrones, la función semiprojectada puede obtenerse fácilmente como suma de las funciones proyectadas sobre los estados singlete y quintuplete por el procedimiento propuesto anteriormente por Löwdin (5). Se encuentra:

$$\psi_{\text{HPHF}} = D_{00} \pm (-1)^n D_{nn} \quad /1/$$

$$\text{donde } D_{00} = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2| \text{ y } D_{nn} = |\bar{\phi}_1 \phi_1 \bar{\phi}_2 \phi_2| \quad /2/$$

el signo + corresponde a los estados de S par y el signo - a los estados de S impar.

Para verificar el peso del contaminante quintuplete en la función HPHF para el estado fundamental del átomo de berilio se recurrió a funciones tipo Eckart, en lugar de funciones autoconsistentes (6).

Si ψ_s y ψ_q son las funciones de Eckart proyectadas sobre los estados singlete y quintuplete respectivamente, la función de Eckart semiprojectada toma la forma:

$$\psi_{s+q} = C_s \psi_s + C_q \psi_q \quad /3/$$

siendo C_s y C_q unos coeficientes de peso reales. Teniendo en cuenta que las funciones de distinta multiplicidad son ortogonales, tenemos:

$$1 = C_s^2 + C_q^2 \quad /4/$$

con lo cual podemos expresar los coeficientes en función de las energías E_{s+q} , E_s y E_q , calculadas mediante ψ_{s+q} , ψ_s y ψ_q , respectivamente. Se realizó el cálculo con unos mismos exponentes de los orbitales, optimizados para la función de Eckart semiprojectada. Se encontró $C_s = 0,9999$ y $C_q = 0,002$, verificándose así los resultados encontrados en (4) para las funciones HPHF semiprojectada.

Como dijimos, las funciones tipo Eckart presentan la ventaja de proporcionar unos buenos orbitales de base para un cálculo autoconsistente.

Para ilustrar esta propiedad exponemos en la Tabla I los siguientes resultados para el estado fundamental 1S del átomo de berilio: A) Exponentes óptimos de la función Eckart semi-proyectada (2), B) Exponentes óptimos de la función de Eckart completamente proyectada (2). C) Funciones de base

se y coeficientes de la función HPHF (4). D) Funciones de base y coeficientes de la función PHF (4). Se observa la proximidad de los valores de la Energía entre las aproximaciones de tipo Eckart A y B, por un lado, y entre las aproximaciones autoconsistentes C y D, por otro lado, siendo en ambos casos la energía de las funciones proyectadas ligeramente mejor. Asimismo, se puede verificar el grado de optimización de dichas funciones examinando el cumplimiento del Teorema de Virial ($T + E = 0$, siendo T la energía cinética y E la energía total del sistema).

Se observa tanto en los cálculos autoconsistentes como en los de Eckart que la segunda capa tiende a cerrarse y la primera a abrirse. La diferencia entre los exponentes de 1S y 1S' es del orden de 1,44 en los cálculos de Eckart.

Análogamente, se ve que los coeficientes de combinación de las funciones autoconsistentes 1S y 1S' son muy diferentes entre sí. En cambio, en la segunda capa la diferencia entre los exponentes es mínima, y los coeficientes de combinación muy parecidos.

3.- La Función de Eckart Semiprojectada Para el Estado 3P del Atomo de Carbono.-

En lo que sigue, vamos a determinar la función de onda asociada al estado fundamental 3P del átomo de carbono en la aproximación de Eckart semi-proyectada. De las nueve componentes del estado 3P , elegimos la de $M_s = 0$ y $M_L = 1$. La función de onda que corresponde a dicha componente, en el modelo restringido de spin se escribe (7):

$$\psi_{\text{RHF}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1s \bar{1s} 2s \bar{2s} 2p_+ \bar{2p}_0| + | \bar{1s} 1s \bar{2s} 2s \bar{2p}_+ 2p_0 | \right] \quad /5/$$

Y en el modelo Hartree-Fock semiprojectado tiene la forma:

$$\psi_{\text{HPHF}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1s \bar{1s}' 2s \bar{2s}' 2p_+ \bar{2p}_0'| + | \bar{1s} 1s' \bar{2s} 2s' \bar{2p}_+ 2p_0' | + |1s \bar{1s}' 2s \bar{2s}' \bar{2p}_+ 2p_0'| + | \bar{1s} 1s' \bar{2s} 2s' \bar{2p}_+ \bar{2p}_0' | \right] \quad /6/$$

con lo cual la función de Eckart semiprojectada es una combinación lineal de cuatro determinantes de Slater en el caso de un sis-

Tabla I

	1s	1s'	2s	2s'	E	T + E
A	4,402049	2,951282	0,951080	0,967033	-14,580387	0,000000
B	4,3988	2,9568	0,939	0,98	-14,580482	0,011716
C	4,85	3,122	0,9	1,24	-14,585609	-0,001862
1s	0,778423	0,236903	-0,040738	0,010377		
1s'	-0,126013	1,131875	0,039142	-0,066817		
2s	0,050872	0,087045	-0,755088	-0,278276		
2s'	-0,095405	0,356467	-0,786651	-0,274040		
D	4,85	3,122	0,9	1,24	-14,585663	-0,001932
1s	0,778659	0,236439	-0,042558	0,012346		
1s'	-0,127388	1,134266	-0,045446	-0,073836		
2s	0,040798	0,102580	-0,714508	-0,322979		
2s'	-0,085562	0,340321	-0,826152	-0,229979		

Tabla I.- Funciones tipo Eckart y autoconsistentes para el átomo de Berilio. Exponentes óptimos y coeficientes de combinación.

Tabla II

Aproximaciones	A-1	A-2	A-3	B
E. Cinética	37,72886	37,66006	37,62267	37,65708
E. Potencial de Core	-88,17769	-88,13134	-88,10619	-88,10030
Repulsión	12,80332	12,84696	12,86105	12,79754
Energía Total	-37,64551	-37,62432	-37,62247	-37,64568
T + E	0,08335	0,03574	0,00020	0,01140
a(1s)	6,57270	5,6727	5,6727	6,56934
a(1s')	4,77270	5,6727	5,6727	4,76079
b(2s)	1,6083	1,80828	1,6083	1,58421
b(2s')	1,6083	1,40828	1,6083	1,63252
c(2p)	1,5679	1,5679	1,5679	1,56790
c(2p')	1,5679	1,5679	1,5679	1,56790

Tabla II.- Función de Eckart semiprojectada para el estado ³P del átomo de carbono.

A, desacoplando una sola capa, B, desacoplando las tres capas.

tema de spin no compensado como el átomo de carbono.

Clementi y Raimondi (8) realizaron cálculos con funciones restringidas de spin, utilizando una sola función para describir cada orbital ("minimal basis set").

Hemos escrito un programa de cálculo (9) para la búsqueda de un mínimo absoluto de la energía sobre una hipersuperficie de dimensión 6. Para cerciorarnos de que el programa funcionaba correctamente, hemos recalculado la función de onda (5) correspondiente al estado 3P del átomo de carbono utilizando una función para describir cada orbital, obteniendo los mismo resultados que Clementi y Raimondi (7).

Después de esta comprobación pasamos al cálculo de la función de Eckart semiproyectada /6/. Dicho cálculo se realizó por etapas. En una primera etapa, A, se desacoplaron los spines de una sola capa, que fueron sucesivamente 2s, 2p y la 2p. En una segunda etapa, B se desacoplaron simultáneamente los spines de las tres capas.

En la Tabla II se presentan los resultados obtenidos. Se puede ver que la apertura de la primera capa, 1s, es la que introduce mayor correlación electrónica, la apertura de la segunda, 2s, introduce alguna correlación, mientras que la apertura de la tercera, 2p, no tiene lugar, ni en la etapa A ni en la B. Se comprueba también que, en la etapa B, la capa 1s queda mucho más abierta que la 2s, de acuerdo con los resultados encontrados en el estudio del átomo de Berilio.

En cuanto a la estabilidad de la función de Eckart semiproyectada frente al desacoplamiento de la capa p, conviene recordar que ambos orbitales p poseen una proyección del momento angular orbital diferente, de forma que cualquier desacoplamiento de dicha capa rompería también la simetría P de la función de onda, es decir, introduciría contaminantes S, D, etc, de energía más elevada.

Discusión.

La comparación entre las funciones tipo Eckart y las funciones HPHF y PHF autoconsistentes llevada a cabo en el caso del átomo de Berilio, nos permite afirmar que las funciones tipo Eckart son unas buenas aproximaciones para el estudio de las generalizaciones del modelo Hartree-Fock. Asimismo, se verifica que los orbitales obtenidos en un cálculo tipo Eckart pueden servir de base para desarrollar los orbitales en un cálculo autoconsistente.

En cuanto a la mayor apertura de las capas más internas, encontrada en este trabajo, ésta se debe exclusivamente al modelo Hartree-Fock proyectado o semiprojectado, como se demostró en (10). Cabe construir una función tipo Eckart dentro del modelo Omega recientemente propuesto (11), que permitiría una apertura más flexible de las distintas

capas, con una mejor introducción de la correlación electrónica.

El desacoplamiento de los orbitales de tipo P está, sin embargo, ligado a la aparición de estados con momento angular orbital diferente en la función de onda. Para que dicho desacoplamiento pudiera dar lugar a cierta cierta a un descenso de la energía, sería necesario proyectar la función de Eckart sobre los estados P, antes de la optimización de los exponentes. Conviene, sin embargo, añadir aquí que se conocen algunos casos de funciones estables frente a la ruptura de la equivalencia de los orbitales P (12-13).

La aproximación Eckart correspondiente al momento HPHF en el átomo de carbono, nos proporcionó información veraz sobre características de este modelo que ya conocíamos de trabajos anteriores, aunque se referían a otros sistemas. Vimos que los modelos PHF y HPHF no introducen toda la correlación electrónica que sería deseable. Por ello, continuaremos con el estudio de la función Omega, que introduce mayor correlación.

No obstante, recurriendo a un extenso cálculo computacional, podíamos haber introducido muy fácilmente casi toda la energía de correlación en el modelo HPHF del Be e incluso del C, desarrollando las bases en funciones de distinta simetría. Pero eso no hubiese supuesto un enriquecimiento conceptual sino un mero ejercicio de cálculo que hubiese conducido a un resultado de difícil interpretación física. En cambio, con este trabajo, hemos podido resaltar las ventajas y limitaciones del modelo y, sobre todo, la utilidad de las funciones tipo Eckart.

Agradecimiento.

Los autores agradecen al Profesor Y.G. Smeyers la lectura y discusión del presente trabajo.

Bibliografía.

- (1).- C. Eckart, Phys. Rev., 86, 878 (1930).
- (2).- L. Doreste-Suarez, A. González-Guerra y J.M. Martín-Gonzalez, An. Fís., A80 189 (1984).
- (3).- Y.G. Smeyers, An. Fís., 67, 17 (1971).
- (4).- Y.G. Smeyers y L. Doreste-Suárez, Int. J. Quant. Chem., 7, 687 (1973).
- (5).- P.O. Löwdin, Phys. Rev., 97, 1474 (1955).
- (6).- L. Doreste-Suárez, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1971.

- (7).- J.C. Slater. Quantum Theory of Atomic Structure. Mc Graw-Hill, N.Y. (1960).
- (8).- E. Clementi y L. Raimondi, J. Chem. - Phys., 38, 2686 (1963).
- (9).- C.R. Mischke. Introducción al diseño auxiliado por computadora. Ed. Herre-ro Hnos. México.
- (10).- Y.G. Smeyers y G. Delgado-Barrio, Int. J. Quant. Chem, 10, 461 (1976).
- (11).- Y.G. Smeyers, G. Delgado-Barrio, L. - Doreste-Suárez, J.M. Martín-Gonzalez y E. Ruíz-Egea, J. Mol. Struct., 120, 431 (1985).
- (12).- G. Delgado-Barrio y R.F. Prat, Phys.- Rev., A 12 2288 (1975).
- (13).- G. Delgado-Barrio, M. Téllez de Cepe-da e Y.G. Smeyers, An. Fís., 73, 231 (1977).