

ESTUDIO DE LOS HIDRUROS DE LA PRIMERA FILA EN EL MARCO DE UN HAMILTONIANO TIGHT-BINDING CONSTRUIDO A PARTIR DE LAS PROPIEDADES DE LOS ATOMOS.

P.G.Bolcatto, E.C.Goldberg, M.C.G.Passeggi

*Instituto para el Desarrollo Tecnológico de la Industria Química (INTEC),
Universidad Nacional del Litoral y consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas,
Güemes 3450 CC91, 3000 Santa Fe*

Hemos obtenido un Hamiltoniano tight-binding modelo para describir un sistema de átomos interactuantes a partir de una formulación de muchos cuerpos en segunda cuantificación. Conservamos sólo los términos que permiten visualizar el Hamiltoniano total como una superposición de interacciones de a pares, y luego efectuamos un desarrollo hasta segundo orden en el overlap en los parámetros del mismo. Hemos aplicado este Hamiltoniano modelo para calcular energía de ligadura, distancia de equilibrio, frecuencia de vibración y momento dipolar de los hidruros de la primera fila. El cálculo de energías totales se realizó dentro de una aproximación Hartree-Fock no restringida, y los potenciales de interacción se obtuvieron contemplando el concepto de "átomo fantasma" para el cálculo de las energías de los átomos aislados. Los resultados obtenidos reflejan cualitativamente las tendencias correctas, verificándose que el acuerdo cuantitativo es tanto mejor cuanto menores sean los overlaps involucrados. La comparación con cálculos moleculares H-F es también presentada.

I. INTRODUCCION

El análisis de sistemas con muchos átomos en los que no existe simetría traslacional es materia de gran desarrollo en la actualidad. La gama de sistemas que pueden tratarse abarca a las moléculas, sólidos desordenados, superficies, etc. En particular, el fenómeno que estamos interesados en describir es el de la adsorción de un átomo (o molécula) en una superficie sólida. Este proceso es de naturaleza localizada, por lo que el enfoque teórico para describirlo debe incluir de alguna manera clara al fenómeno básico que lo sustenta: la interacción entre átomos. Una manera de atacar este fenómeno es a través de cálculos *ab-initio*. En este caso, se trata de describir las propiedades del conjunto teniendo como punto de apoyo a toda la información (funciones de onda, potenciales, etc.) que se posee sobre las especies individuales que componen el sistema. La presente propuesta, que se enmarca en esta visión, persigue obtener una cuidadosa descripción de la interacción entre dos átomos ya que, como dijimos, es el punto de partida para describir la adsorción.

Dentro de los sistemas diatómicos susceptibles de ser estudiados, se prefirió analizar a los hidruros de la primera fila de la tabla periódica, ya que son moléculas que han sido ampliamente estudiadas, tanto desde el punto de vista experimental como desde distintos

encuadres teóricos^{1,2}.

Para la caracterización de las moléculas se eligió el conjunto de parámetros que con mayor frecuencia se utilizan para este fin, como son la Energía de ligadura E_B , la distancia de equilibrio R_e , la frecuencia vibracional ω_e , y el momento dipolar μ . Los tres primeros dan cuenta de la profundidad (E_B), de la ubicación (R_e) y de la forma (ω_e) de la curva de energía potencial, mientras que el momento dipolar da una idea de la transferencia de carga producida. Cabe aclarar que si bien se prefirió tipificar a las moléculas con estos parámetros considerarlos suficientemente representativos, hubiese sido posible obtener información sobre potenciales de ionización, constantes anarmónicas, momentos multipolares de mayor orden, etc.

II. MODELO

El Hamiltoniano que describe el sistema de átomo interactuantes es escrito en lenguaje de segunda cuantificación referido a una base ortogonal $\{\phi_i\}$. Esta base se construye ortogonalizando el conjunto de orbitales atómicos de los componentes del sistema según la propuesta de Löwdin³:

$$\phi_i = \sum_j (1+S)^{-1/2} \phi_j \quad (1)$$

donde S es la matriz de overlap con diagonal igual a cero.

La siguiente etapa consiste en reescribir los parámetros expandiendo las funciones ϕ_i según (1) y conservar sólo los términos que signifiquen interacciones de pares. Con esto llegamos a expresar

$$H = \sum_{i\sigma} \left\{ \epsilon_i^0 - \sum_j S_{ij} T_{ij} + \frac{1}{4} \sum_j S_{ij}^2 \left[\left(\epsilon_i^0 + \sum_k J_{ik}^0 n_{k\bar{\sigma}} + \sum_{(i \neq j)} (J_{ik}^0 - J_{ik}^{x0}) n_{k\sigma} \right) - \left(\epsilon_j^0 + \sum_k J_{jk}^0 n_{k\bar{\sigma}} + \sum_{(i \neq j)} (J_{jk}^0 - J_{jk}^{x0}) n_{k\sigma} \right) \right] \right\} n_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \left[\left(U_i^0 - \sum_j S_{ij}^2 J_{ij}^{x0} \right) n_{i\bar{\sigma}} + \sum_{j(\neq i)} \left[(J_{ij}^0 - S_{ij}^2 J_{ij}^{x0}) n_{j\bar{\sigma}} + (J_{ij}^0 - J_{ij}^{x0}) (1 + S_{ij}^2) n_{j\sigma} \right] \right] n_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} \left(T_{ij} + \frac{1}{2} J_{ij}^{x0(2)} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \right) c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2)$$

un Hamiltoniano que describe la interacción entre átomos con parámetros (no ajustables) que se calculan a partir de las propias funciones atómicas:

donde los operadores de creación, destrucción y número están asociados al estado ϕ_i con espín σ . Vemos en esta expresión que el primer término corresponde a los

elementos diagonales de una partícula (ϵ^0) renormalizados por efecto del overlap (términos ST y S^2). Aparece también el término de hopping (T) que incorpora también a la parte de una partícula contribuciones debidas a la interacción entre electrones. Se incluyen además las interacciones coulombianas de uno (U) o más estados (J) y las de intercambio (J^x), definidas como las integrales atómicas "renormalizadas" por efecto del overlap. Por último se tendrá en cuenta la interacción de intercambio ($J^{x(2)}$) que tiene en cuenta transiciones que revierten el sentido del espín en un dado orbital (spin-flip). Tanto las renormalizaciones a las interacciones coulombianas directas, como el término de spin-flip, se han despreciado en planteos previos^{4,6}. Encontramos que es importante la conservación de ambos para asegurar la consistencia del desarrollo del Hamiltoniano.

III. RESULTADOS

La base atómica utilizada es una base gaussiana propuesta por Huzinaga⁷ que ajusta notablemente bien las funciones atómicas de Clementi-Roetti⁸. El cálculo de los parámetros se realizó con un programa comercial de cálculos moleculares denominado GAUSSIAN86. La resolución del Hamiltoniano se hizo dentro de la aproximación Hartree-Fock no restringido, donde los parámetros variacionales a optimizar son los valores medios de los operadores de creación y destrucción. Todo este proceso se hizo para distintas separaciones entre los núcleos de la molécula. Luego se calculó la energía de ligadura restándole

a la energía total, la energía de los átomos, las que fueron evaluadas con el concepto de átomo fantasma; o sea que se mantuvo el mismo conjunto base (compuesto por las funciones de los dos átomos) pero asignándole en el sitio del átomo ausente una carga nuclear y electrónica iguales a cero. La determinación de E_{BP} , R_e y ω_e se hizo ajustando los puntos en distancia calculados numéricamente con una curva Morse. Los resultados obtenidos para E_{BP} , R_e y ω_e , μ se resume en la Tabla 1. En la figura 1 se muestran los resultados en cuanto a las energías totales de las moléculas y de los átomos separados, relativos a los valores experimentales.

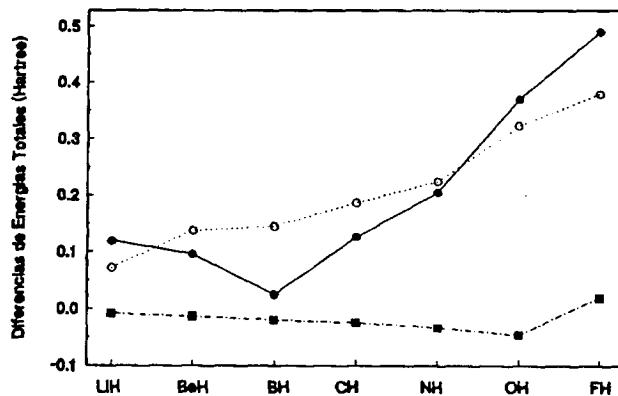


Fig. 1: Diferencias entre las Energías Calculadas y las experimentales (●) Diferencias para la molécula. (■) Para el Hidrógeno. (○) Para el otro átomo.

IV. CONCLUSIONES

	E_B (eV)		R_e (bohr)		μ (D) A ⁺ H ⁻		ω_e (cm ⁻¹)	
	HM	Exp	HM	Exp	HM	Exp	HM	Exp
LiH	1.00	2.52	2.90	3.015	4.76	5.88	601.4	1405.6
BeH	3.40	2.60	2.45	2.538	1.35	-----	1687.1	2058.6
BH	6.40	3.58	2.05	2.336	-0.19	-----	2285.9	2367.5
CH	4.70	3.65	1.95	2.124	-0.01	-1.46	2460.6	2868.5
NH	2.90	3.80	1.90	1.961	-0.39	-----	2170.1	3125.6
OH	2.15	4.63	1.90	1.834	-0.96	-1.66	1973.4	3735.2
FH	3.70	6.12	1.75	1.733	-1.31	-1.82	2637.7	4139.0

TABLA I: Energía de ligadura, distancia de equilibrio, momento dipolar y frecuencia para los sistemas estudiados. en cada caso la primer columna corresponde a nuestro cálculo y la segunda a valores experimentales.

El desarrollo en el overlap realizado es adecuado para sistemas donde los mismos no sean demasiado grandes. El caso del BH es el más crítico dado que en éste, los overlaps entre el estado 1s del H con los 2s y 2p del B superar el valor 0.7. No obstante, teniendo en cuenta las ventajas de poder escribir el Hamiltoniano como una superposición de interacciones de a pares para la descripción futura de la interacción átomo-superficie, podemos decir que los resultados son satisfactorios.

REFERENCIAS

1. P.E. Cade and W.M.Huo, *J.Chem.Phys* **47**, 614 (1967).
2. J.Pople and D.Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, (Mc. Graw-Hill 1970).
3. P.Löwdin, *J.Chem. Phys* **18**, 365 (1950).
4. F.Flores, A.Martin-Rodero, E.C. Goldberg, and J.C.Durán, *Il Nuovo Cimento D10* 303 (1988).
5. E.C. Goldberg, A.Martin-Rodero, R.Monreal and F.Flores, *Phys. Rev. B* **39**, 5684 (1989).
6. F.J. García-Vidal, A.Martín Rodero, F.Flores, J.Ortega and R.Pérez, *Phys.Rev. B* **44**, 11412 (1991).
7. S.Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965); *Gaussian Basis Set For Molecular Calculations* (Ed. Huzinaga, ELSEVIER 1984).
8. E.Clementi and C.Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, (Ac.Press V14 1974).