

Universidad de Oviedo
Departamento de Química Física y Analítica
Área de Química Física

TESIS DOCTORAL

**Diseño e implementación de métodos clásicos
y cuánticos
de naturaleza atomística para la simulación
de materiales.**

Carlos José Fernández Solano

Junio, 2009

Agradecimientos

Durante cinco años he tenido el inmenso placer de formar parte del Grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo, rodeado de un ambiente de trabajo excepcional que me ha permitido desarrollarme personal y profesionalmente. Por ello, quiero agradecer a todos mis compañeros su ayuda desinteresada y la amistad que me han brindado. Espero haberles podido corresponder como se merecen . . .

A mis amigos Peñusqui, Irra, Mielgo, Pibito, Turbo, Nuri, Ruper, Manu, Quique, Ruco, Pablín, Olaya, . . . porque siempre han estado, están y seguirán estando cuando más los necesito.

A mis padres y mi hermano Álvaro, la familia que me cuida y me quiere sin pedir nunca nada a cambio. Todo lo que soy os lo debo a vosotros.

A Marta, que comparte mis alegrías y mis penas haciendo que este rincón del mundo sea un lugar agradable. Sin ti nada de esto hubiera sido posible.

Por último, el agradecimiento más merecido es para mi director Miguel Álvarez Blanco. Hablar de sus amplios conocimientos, de los que espero haberme empapado, sería una obviedad. Sin embargo, por lo que le estaré eternamente agradecido es por sus valores y honestidad, continuando a mi lado en momentos difíciles donde otros muchos hubieran abandonado. Se suele afirmar que un hombre no es más que la suma de sus actos . . . Por tus actos mereces mi más sincero respeto.

Carlos José Fernández Solano

A Marta.

Índice general

Introducción	1
1. El modelo periódico de clúster	7
1.1. Los potenciales de interacción en el tratamiento de nanoagregados	11
1.2. El Modelo Periódico de Clúster	16
1.2.1. Los clústeres periódicos	17
1.2.2. Energía de enlace en los clústeres periódicos	19
1.2.3. Gradiente de la energía de enlace en los clústeres periódicos	22
1.2.4. Hessiano de la energía de enlace en los clústeres periódicos	27
1.2.5. Simulación de presiones hidrostáticas y transiciones de fase con el modelo periódico de clúster	30
1.3. Extensión del modelo periódico de clúster	33
1.3.1. Descripción de nanocintas y nanoanillos como clústeres periódicos	34
1.3.2. Transformación a un sistema cartesiano ortonormal	35
1.3.3. Transformación a un sistema cartesiano escalado	39
1.3.4. Mapeado del espacio de las nanocintas: coordenadas de los nanoanillos	42
1.3.5. La SEP de las nanocintas y los nanoanillos	45
1.3.6. Implementación computacional	48
1.3.6.1. Implementación de las nanocintas	49
1.3.6.2. Implementación de los nanoanillos	52
1.3.6.3. Algoritmos implementados en el modelo periódico	56
1.3.7. Inclusión del modelo periódico para nanocintas y nanoanillos en el programa <code>cluster</code>	57
1.4. Simulación de nanocristales de AlN	59
1.4.1. Minimización limitada de los nanocristales de AlN	61

1.4.2.	Ecuaciones de estado del AlN para las nanofases B4 y B1	71
1.4.3.	Transiciones de fase en nanocristales de AlN	74
1.5.	Simulación de nanocintas y nanoanillos de AlN	77
1.5.1.	Métodos de optimización locales para nanoestructuras	78
1.5.2.	Evolución con el tamaño y límite macroscópico para las nanocintas y nanoanillos periódicos de AlN	83
1.5.2.1.	Nanoestructuras tipo B4	85
1.5.2.2.	Nanoestructuras tipo B1	93
1.5.3.	Equilibrios de interconversión nanocinta \rightleftharpoons nanoanillo	100
1.5.4.	Transiciones de fase B4 \rightleftharpoons B1	104
1.6.	Plegamiento de las capas hexagonales	109
1.6.1.	El plegamiento en cristales periódicos	111
1.6.2.	El plegamiento en nanoláminas	116
1.6.3.	El plegamiento en clústeres	121
2.	El procedimiento multipolar en la QTAIM	125
2.1.	Análisis de la densidad electrónica	127
2.1.1.	Topología inducida por un escalar \mathbb{R}^3	129
2.1.2.	Topología de la densidad electrónica	136
2.1.3.	La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas	140
2.2.	La expansión multipolar en el marco de la QTAIM	148
2.2.1.	Los armónicos esféricos y los armónicos sólidos	149
2.2.2.	Los momentos atómicos multipolares esféricos	155
2.2.3.	La expansión multipolar en la interacción electrostática entre átomos topológicos	159
2.3.	La EM en las interacciones de Coulomb 1,2	165
2.3.1.	Obtención de los multipolos QTAIM y transferibilidad de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$	167
2.3.2.	El método de desplazamiento de los multipolos en las interacciones de Coulomb 1,2	172
2.4.	Hacia una generalización de la EM	187
2.4.1.	La Expansión Bipolar	187
2.4.2.	La EB de Kay, Todd y Silverstone	189
2.4.3.	La EB de Salmon, Birss y Ruedenberg	196
3.	El método gPI	203
3.1.	La Teoría de la Separabilidad Electrónica (TES)	206
3.1.1.	La TSE para grupos fuertemente ortogonales	207
3.1.2.	Funciones de grupo monodeterminantales	214
3.1.3.	Aproximación de débil solapamiento	222

3.2.	Fundamentos teóricos del método gPI	226
3.2.1.	El método gPI en el marco de la TSE	228
3.2.2.	Ecuaciones fundamentales del método	230
3.2.3.	La hipótesis de convergencia y la resolución espectral monocéntrica truncada para el operador de cambio . . .	232
3.2.4.	Funciones de base adaptadas a la simetría	234
3.2.5.	El esquema de SCF de Roothaan y Bagus	242
3.2.6.	Energía de correlación	246
3.2.7.	Magnitudes energéticas	248
3.3.	Elementos de matriz del fockiano	253
3.3.1.	Matrices de integrales monocéntricas	254
3.3.2.	Matrices de integrales bicéntricas	258
3.4.	Algoritmos para la evaluación de las integrales bicéntricas . . .	266
3.4.1.	Integrales de solapamiento bicéntrico	266
3.4.2.	Integral de Coulomb bicéntrica	273
3.4.3.	Integral de atracción nuclear bicéntrica	278
3.4.4.	Evaluación de las integrales χ y detalles computacionales	279
3.5.	Evaluación de las matrices de integrales bicéntricas	284
3.5.1.	Matrices de cambio y proyección	285
3.5.2.	Matriz del potencial de Coulomb	286
3.5.3.	Matriz de atracción nuclear	289
3.6.	Interacciones de largo rango	292
3.6.1.	Expansión multipolar	293
3.6.2.	Interacción multipolar	295
3.6.3.	El potencial de Madelung multipolar	299
3.6.4.	El método de Ewald	302
3.7.	El programa gPI	313
3.7.1.	Descripción del programa	315
3.7.2.	Tests del programa	322
3.8.	Simulaciones de cristales	327
3.8.1.	Simulación de los haluros alcalinos	328
3.8.2.	Simulación estática del corindón	331
4.	Conclusiones	335
4.1.	El modelo periódico de clúster	335
4.2.	El procedimiento multipolar en la QTAIM	336
4.3.	El método gPI	339
	Bibliografía	341

A. Módulo de optimización de la SEP	353
A.1. Órdenes asociadas al modelo periódico de cluster	353
B. Espacio abstracto de funciones y órdenes RHOLM	357
B.1. Espacio abstracto de funciones	357
B.2. Módulos y órdenes del programa RHOLM	359
B.2.1. Órdenes incluidas en la primera sección del fichero de entrada	360
B.2.2. Órdenes incluidas en la segunda sección del fichero de entrada	361
B.2.2.1. Órdenes para la obtención de los distintos multipolos	361
B.2.2.2. Órdenes para el cálculo de la energía de Coulomb entre átomos topológicos mediante el uso de la EM y la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg	362
B.2.2.3. Órdenes para el método de desplazamientos en los cálculos de la energía de Coulomb entre átomos topológicos mediante el uso de la EM	364
B.2.3. Órdenes para las rotaciones de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$	368
C. Órdenes y ficheros del programa gPI	371
C.1. Órdenes del fichero de entrada para el programa gPI	371
C.1.1. Órdenes generales	371
C.1.2. Órdenes cristal	374
C.1.3. Órdenes clúster	377
C.1.4. Órdenes impureza	378
C.2. Ficheros de descripción iónica del programa gPI	379
C.2.1. Ficheros <i>fileion</i> de descripción iónica	380
C.2.2. Ficheros <i>fileulm</i> de descripción iónica	382
C.2.3. Ficheros <i>filecoef</i> de descripción iónica	383
D. Publicaciones	387

Índice de tablas

1.1.	Parámetros obtenidos para los potenciales de corto rango V_{sr} (unidades atómicas).	15
1.2.	Parámetros de red optimizados para nanocintas y nanoanillos de AlN tipo B4 con $N_a = 200$	87
1.3.	Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ (cadena lineal infinita $0x$).	91
1.4.	Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ y $N_b \rightarrow \infty$ (plano infinito $0xy$).	92
1.5.	Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ y $N_c \rightarrow \infty$ (plano infinito $0xz$).	92
1.6.	Parámetros de red optimizados para nanocintas de AlN tipo B1 con $N_a = 200$	95
1.7.	Parámetros de red optimizados para nanoanillos de AlN tipo B1 con $N_a = 200$	96
1.8.	Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ (cadena lineal infinita $0x$).	98
1.9.	Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ y $N_b \rightarrow \infty$ (plano infinito $0xy$).	99
1.10.	Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ y $N_c \rightarrow \infty$ (plano infinito $0xz$).	100
1.11.	Valores críticos para la interconversión nanocinta \rightleftharpoons nanoanillo de nanoestructuras optimizadas tipo B1 y B4 de AlN.	103
1.12.	Valores de z , c/a y $\Delta E = E(B_k) - E(B4)$ para las fases cristalinas B4 y B_k del AlN a presión hidrostática nula.	113
2.1.	Clasificación de los puntos críticos.	135
2.2.	Puntos críticos en el análisis de la densidad.	138

2.3.	Multipolos QTAIM de los átomos de H para $l = 0, 1$ y $m = 0$ en las moléculas de H_2 , CH_4 , H_2O y LiH	171
2.4.	Error relativo real obtenido mediante los módulos SHIFT y MINIMUMSHIFT en la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos de la molécula de H_2 para un amplio rango de distancias internucleares.	182
2.5.	Error relativo real obtenido mediante los módulos SHIFT y MINIMUMSHIFT en la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos de la molécula de LiH para un amplio rango de distancias internucleares.	183
2.6.	Error relativo real obtenido mediante los módulos SHIFT y MINIMUMSHIFT en la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos O y H de la molécula de H_2O para un amplio rango de distancias internucleares.	184
2.7.	Error relativo real obtenido mediante los módulos SHIFT y MINIMUMSHIFT en la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos de H de la molécula de H_2O para un amplio rango de distancias internucleares.	185
2.8.	Valores de la función $B_{ijk}(r_1, r_2, r_3)$	192
3.1.	Valores de ciertas magnitudes energéticas (en E_h) obtenidas mediante los códigos pi7r15 y gPl para el $NaCl$	324
3.2.	Energías orbitales, ε_{orb} (en E_h), obtenidas mediante los códigos pi7r15 y gPl para el $NaCl$	324
3.3.	Tiempos de CPU (en segundos para PIV-2.8 GHz) para diversos módulos que componen los códigos pi7r15 y gPl en los cálculos realizados para el $NaCl$	324
3.4.	Valores de ciertas magnitudes energéticas (en E_h) obtenidas mediante los códigos pi7r15 y gPl para el Al_2O_3 en la fase corindón.	326
3.5.	Energías orbitales, ε_{orb} (en E_h), obtenidas mediante los códigos pi7r15 y gPl para el Al_2O_3 en la fase corindón.	327
3.6.	Tiempos de CPU (en segundos para PIV-2.8 GHz) para diversos módulos que componen los códigos pi7r15 y gPl en los cálculos realizados para el Al_2O_3 en la fase corindón.	327
3.7.	Propiedades cohesivas de los haluros de Cesio.	330
3.8.	Presión de transición entre las fases $B1 \rightleftharpoons B2$ para los haluros alcalinos.	330
3.9.	Propiedades estructurales a presión cero del α - Al_2O_3	334

C.1. Variables de control internas que pueden ser modificadas mediante la orden **set**. 375

Índice de figuras

1.1. Parámetros de red para una celda unidad arbitraria.	17
1.2. Pseudocódigo del algoritmo implementado en el modelo periódico para el cálculo de la SEP, su gradiente y su hessiano.	57
1.3. Proyecciones bidimensionales de nanocristales de AlN.	62
1.4. Energía de enlace por unidad fórmula \bar{E} vs N para los diferentes nanocristales de AlN simulados.	64
1.5. \bar{E} vs $1/N^{1/3}$ para los diferentes nanocristales de AlN simulados.	66
1.6. Γ vs $1/N^{1/3}$ para los nanocristales B4h, B4o, B1t y B1c de AlN.	68
1.7. Γ vs p para nanocristales B4o y y B1c de AlN con diferentes tamaños.	70
1.8. c/a vs p para nanocristales B4o y B4of de AlN con diferentes tamaños.	72
1.9. V/V_0 vs p para nanocristales B1c, B4o y B4of de AlN con diferentes tamaños.	73
1.10. B_0 vs $1/N^{1/3}$ para los diferentes nanocristales de AlN.	74
1.11. p_{tr} vs N para la transición de fase B4o \rightleftharpoons B1c de los nanocristales de AlN.	75
1.12. Energía promedio unidad fórmula frente N para nanocintas y nanoanillos de AlN tipo B4 optimizadas mediante los métodos no periódicos y periódicos.	83
1.13. Tiempo de CPU vs N para nanocintas y nanoanillos optimizados mediante métodos no periódicos y periódicos.	84
1.14. Nanoestructuras pseudoperiódicas tipo Würtzita.	86
1.15. \bar{E} vs N_a^{-1} para nanocintas tipo B4 de AlN.	89
1.16. \bar{E} vs N_a^{-1} para nanoanillos tipo B4 de AlN.	90
1.17. Nanoestructuras pseudoperiódicas tipo NaCl.	94
1.18. \bar{E} vs N_a^{-1} para nanocintas tipo B1 de AlN.	97
1.19. \bar{E} vs N_a^{-1} para nanoanillos tipo B1 de AlN.	99
1.20. $\Delta\bar{E}$ vs N_a para nanoestructuras optimizadas tipo B1 de AlN. . . .	101
1.21. $\Delta\bar{E}$ vs N_a para nanoestructuras optimizadas tipo B4 de AlN. . . .	102

1.22. N_a^{crit} vs N_b para nanoestructuras optimizadas tipo B1 de AlN con $N_c = 1$	104
1.23. N_a^{crit} vs N_b para nanoestructuras optimizadas tipo B4 de AlN con $N_c = 1, 2, 3, 4$	105
1.24. $\Delta \bar{E}_{tr}$ vs N_a para las nanocintas de AlN.	106
1.25. $\Delta \bar{E}_{tr}$ vs N_a para los nanoanillos de AlN con $N_c = 1, 2$ (a) y $N_c = 3, 4, 5$ (b).	107
1.26. $\Delta \bar{E}_{tr}$ vs N_a para nanocintas y nanoanillos de AlN con $N_b = 5$ y $N_c = 6$	108
1.27. \bar{G} vs z para cristales de AlN a diferentes presiones hidrostáticas.	112
1.28. Variación de la relación de los parámetros de red c/a (fases B4 y B _k) y del parámetro z (fase B4) con la presión para cristales de AlN simulados con los potenciales de pareja <i>ab initio</i>	115
1.29. \bar{E} vs z para nanoláminas de AlN con diferente número de capas (n).	117
1.30. \bar{E} vs n para nanoláminas B4 y B _k de AlN.	120
2.1. Clasificación de los puntos críticos.	134
2.2. Ángulos de Euler.	155
2.3. Sistema cartesiano global empleado para describir los átomos topológicos Ω_A y Ω_B	160
2.4. Funciones radiales $A_{00}^{\Omega_H}(r)$ de los átomos de H en las moléculas de H ₂ , CH ₄ , H ₂ O y LiH.	170
2.5. Funciones radiales $A_{10}^{\Omega_H}(r)$ de los átomos de H en las moléculas de H ₂ , CH ₄ , H ₂ O y LiH.	171
2.6. Pseudocódigo del algoritmo implementado en el módulo SHIFT del programa RHOLM.	175
2.7. $\Lambda_{total}^{10,\vec{c}}(\text{H}, \text{H})$ y $\Lambda_{real}^{10,\vec{c}}(\text{H}, \text{H})$ frente a $ \vec{c} $ para la molécula de H ₂	177
2.8. $\Lambda_{total}^{10,\vec{c}}(\text{Li}, \text{H})$ y $\Lambda_{real}^{10,\vec{c}}(\text{Li}, \text{H})$ frente a $ \vec{c} $ para la molécula de LiH.	178
2.9. $\Lambda_{total}^{10,\vec{c}}(\text{O}, \text{H})$ y $\Lambda_{real}^{10,\vec{c}}(\text{O}, \text{H})$ frente a $ \vec{c} $ para la molécula de H ₂ O.	179
2.10. $\Lambda_{total}^{10,\vec{c}}(\text{H}, \text{H})$ y $\Lambda_{real}^{10,\vec{c}}(\text{H}, \text{H})$ frente a $ \vec{c} $ para la molécula de H ₂ O.	180
2.11. Regiones de definición de la función $B_{ijk}(r_1, r_2, r_3)$	192
3.1. Energía total del corindón, E_e , frente a la variación del parámetro de red a	332
C.1. Fichero <i>fileion</i> de descripción iónica para el ion Zn(+2).	382
C.2. Fichero <i>fileulm</i> de descripción iónica para el ion Zn(+2) con simetría puntual O_h	384
C.3. Fichero <i>fileulm</i> de descripción iónica para el ion Zn(+2) con simetría puntual O_h en un cluter $ZnCl_6$	386

Introducción

“Cogito ergo sum.”

René Descartes

En esta memoria se presenta una investigación metodológica, algorítmica y computacional con el objetivo de diseñar e implementar esquemas de simulación eficientes, basados tanto en la teoría clásica como en la teoría cuántica, para el estudio de sistemas de diversa naturaleza y escala. Este trabajo se encuentra enmarcado dentro de las principales líneas de investigación afrontadas por el Grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo en los últimos años: la simulación atomística de agregados y nanoestructuras, la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) y el desarrollo de métodos cuánticos locales para la simulación *ab initio* de materiales iónicos.

Desde el punto de vista de la simulación, la determinación de las geometrías y energías correspondientes a los puntos críticos de la Superficie de Energía Potencial (SEP) de un sistema es clave en la comprensión de sus propiedades termodinámicas y cinéticas. A su vez, la calidad de los resultados dependerá del grado de exhaustividad con que se traten las interacciones físicas en el cálculo de la SEP, lo que se conoce habitualmente como el nivel de cálculo. Por norma general, para un coste computacional determinado, el tamaño de las estructuras susceptibles de simulación decrece al incrementarse el nivel de cálculo.

Podemos clasificar los diferentes modelos que podemos utilizar para simular la SEP de cualquier tipo de sistema en estudio. Para ello, atenderemos primordialmente al grado de detalle con que describen la naturaleza física de los sistemas y los costes computacionales que ello acarrea. Esta clasificación no es exhaustiva y únicamente pretende subrayar las diferencias fundamentales entre los mismos. Comencemos por los métodos cuánticos *ab initio*, que afrontan toda la complejidad al considerar la materia compuesta por átomos con estructura interna y regidos por las leyes de la Mecánica Cuántica. Por tanto, para determinar los estados estacionarios de un sistema y sus energías asociadas se debe resolver la ecuación de Schrödinger o, en su defecto, ecuaciones deducidas de simplificaciones y aproximaciones de la anterior para casos concretos. Estos métodos no incluyen parámetros empíricos o se-

miempíricos en sus ecuaciones. Sin embargo, la exactitud de sus resultados se ve limitada por el elevado coste computacional que suelen acarrear.¹

La capacidad de cálculo ha sido multiplicada varios órdenes de magnitud en los últimos veinte años. Sin embargo, el uso de modelos más simples para simular la energía de enlace o SEP de sistemas con tamaños moderadamente grandes es ineludible en la investigación de muchas de sus propiedades. En este sentido, las simulaciones atomísticas utilizan modelos que consideran la microestructura generada por la naturaleza atómica de la materia, aunque simplifican la obtención de las propiedades de los sistemas al tratar la interacción entre los átomos mediante la Mecánica Clásica. En general, las simulaciones atomísticas suelen utilizar potenciales atómicos de n -cuerpos, considerando la interacción entre átomos constituyentes únicamente como un problema de n cuerpos. Dada la facilidad con que se genera la SEP utilizando estos modelos es posible abordar cálculos excesivamente costosos para los métodos *ab initio*.

Por último, los modelos *continuos* [1] desprecian la microestructura de la materia generada por su naturaleza atómica y únicamente son aplicables en situaciones macroscópicas donde dicha naturaleza atómica pueda ser ignorada. Sin duda, se trata de los modelos que utilizan la descripción más simple de la naturaleza de la materia y, evidentemente, los que menos coste computacional requieren.

La Nanociencia y la Nanotecnología han pasado, en menos de dos décadas, de las manos de un reducido grupo de investigadores que intuyeron su gran potencial, a constituir uno de los pilares reconocidos del avance científico durante las próximas décadas. Se puede afirmar, por lo tanto, que nos encontramos ante un nuevo paradigma científico de carácter multidisciplinar, donde Física, Química, Ingeniería, Biología, Medicina, Ciencia de los Materiales, y Computación convergen, sin que esto signifique que haya que abandonar las perspectivas de partida.

La fabricación y manipulación de materiales en la escala nanométrica (de 0 – 100 nm) supone un enorme cambio de perspectiva para ingenieros y científicos. Para los primeros, la escala nanométrica es extraordinariamente pequeña, y muchas de las herramientas rutinarias para la *microfabricación* no pueden emplearse para la *nanofabricación*. Si bien los efectos cuánticos aún no son muy importantes, en esta escala la naturaleza atomística de la materia es crucial, siendo en general inviable el estudio con métodos de materiales

¹La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) representa una forma alternativa a los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger. Resultados exhaustivos de las propiedades de los sistemas pueden obtenerse mediante la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham, previa elección de los funcionales de correlación e intercambio adecuados.

continuos, tradicionales en la ingeniería. Por contra, desde el punto de vista de la química, esta escala, especialmente cuando superamos la barrera de 10 nm, es extraordinariamente grande. Los químicos, acostumbrados a las moléculas pequeñas en las que los efectos cuánticos prevalecen, deben modificar sus métodos rutinarios de trabajo a causa de la enorme cantidad de átomos a considerar (en torno a los millones).

Las simulaciones de las nanoestructuras son claves en la comprensión de los fundamentos que rigen el comportamiento de los materiales en la escala nanométrica. El modelo periódico de clúster, implementado originalmente en el programa *cluster* [2] para nanocristales y ampliado en la presente memoria para la simulación de nanocintas y nanoanillos, exhibe las características idóneas para afrontar estas simulaciones. A medio camino entre las técnicas empleadas con cristales periódicos y las técnicas usuales en moléculas y clústeres, este modelo permite optimizar nanoestructuras con un número considerable de átomos, asumiendo costes computacionales razonables. Además, en la implementación actual del modelo periódico se emplean potenciales interatómicos, de pareja o de interacción, que son el ejemplo más sencillo de potenciales atómicos de n -cuerpos y vienen siendo utilizados habitualmente desde los años 30 [3,4,5]. El Capítulo 1 se encuentra íntegramente dedicado a este modelo, así como a su aplicación en nanoestructuras de AlN, que presentan un elevado interés tecnológico.

En las simulaciones atómicas de biomoléculas y proteínas la utilización de los métodos de campos de fuerza, o mecánicas moleculares, se encuentra ampliamente extendido. En estos métodos, la SEP se describe mediante la suma de diferentes contribuciones energéticas, cada una de las cuales describe una distorsión específica de la molécula respecto a su situación de *equilibrio*. Asimismo, cada contribución se genera a partir de potenciales de n -cuerpos, tales como los potenciales de Lennard–Jones, de Buckingham, de Morse, . . .

El fundamento principal de los métodos de campos de fuerza reside en la observación de que diferentes moléculas están constituidas por unidades estructurales transferibles, que se denominan como tipos de átomos. A su vez, cada tipo de átomo depende del número atómico y del tipo de enlace en que se encuentra involucrado. Esta idea se haya profundamente enraizada en la intuición química habitual.²

El procedimiento topológico, asentado en la QTAIM, permite definir átomos topológicos en el espacio real, acercando la Mecánica Cuántica a la intuición química habitual. Aunque cada átomo topológico es único, su elevada transferibilidad permite agruparlos en tipos de átomos, según su similaridad.

²Sirva como ejemplo la Química Orgánica, cuya base se sustenta en la existencia de *grupos funcionales* que presentan comportamientos similares en diferentes moléculas.

Popelier y colaboradores [6,7,8,9] se han planteado la posibilidad de generar nuevos campos fuerzas donde los tipos de átomos, en vez de ser introducidos gradualmente a medida que se requiere una mayor exactitud, se obtienen a partir del análisis topológico de cada aminoácido natural y moléculas derivadas.

Los campos de fuerza basados en átomos topológicos pueden presentar otras ventajas adicionales. En los átomos topológicos se pueden calcular diversos observables atómicos, como los momentos multipolares. A partir de estos multipolos, pueden introducirse de forma precisa las interacciones no enlazantes entre átomos topológicos, sin más que utilizar la Expansión Multipolar (EM) ampliamente estudiada en las interacciones intermoleculares, superando una de las limitaciones más importantes que suelen presentar los campos de fuerza actuales. Si, además, se utilizan cálculos *ab initio* para generar estos multipolos, es posible reducir sustancialmente el número de parámetros de ajuste necesarios en los campos, por lo menos en lo que a las interacciones electrostáticas se refiere.

La EM presenta importantes restricciones en su convergencia cuando los centros sobre los que se desarrolla la expansión se encuentran suficientemente próximos. Este es el caso, por lo general, de los átomos topológicos directamente enlazados, así como de los separados por dos y tres enlaces. En principio, esto imposibilita la introducción de interacciones de Coulomb para átomos topológicos que se encuentren en estas situaciones, lo que obligaría a continuar con la dicotomía de interacciones enlazantes y no enlazantes propias de los campos actuales.

En el Capítulo 2 se discute ampliamente la posibilidad de extender el procedimiento multipolar en el marco de la QTAIM, tal que todas las interacciones electrostáticas entre átomos topológicos puedan ser incorporadas a los futuros campos de fuerza. Para ello, se ha desarrollado una implementación alternativa del método del desplazamiento de los multipolos, original de Rafat y Popelier [10], que permite obtener resultados exitosos para las interacciones 1,2. A su vez, se analiza la generalización del procedimiento multipolar mediante el uso de Expansiones Bipolares (EB), libres de las restricciones propias de la EM.

El método *ab initio* del Ion Perturbado, *aiPI* [11], desarrollado íntegramente en nuestro grupo, ha demostrado ampliamente su capacidad para predecir cualitativa y cuantitativamente el comportamiento de cristales, desde los considerados iónicos, como los haluros alcalinos [12,13], hasta materiales ordinariamente etiquetados como covalentes en diverso grado, tales como óxidos [14,15], sulfuros [16] y nitruros [17]. Sin embargo, este método supone que los átomos o iones mantienen la simetría esférica al pasar a formar parte de un sistema iónico (sea éste un cristal, una impureza o un clúster).

Esta aproximación permite mantener la estructura atómica de capas, y realizar promedios esféricos de las integrales entre funciones de una misma capa. Sin embargo, excluye las deformaciones no esféricas que sufren las densidades iónicas, eliminando una importante contribución energética, como es la energía de polarización. En nuestro grupo, incluir esta contribución ha sido una tarea pendiente de resolución durante años.

Para incluir rigurosamente las contribuciones no esféricas, se hace necesario generalizar el método *aiPI*, tal que los átomos tomen la verdadera simetría local que presentan en los distintos compuestos. Para ello, entre otras muchas modificaciones, se deben emplear funciones adaptadas a la simetría de cada ion, obtenidas a partir de las bases atómicas esféricas, así como reformular las integrales bicéntricas entre orbitales tipo Slater (STO) para que empleen promedios a subespecies de simetría. El método generalizado del Ion Perturbado, *gPI* [18], se ha formulado con el objetivo de incluir todas estas modificaciones, presentando importantes ventajas. Quizás la más significativa sea la aparición, de forma natural, de las interacciones multipolares como términos de largo rango en las integrales bicéntricas.

El Capítulo 3 se dedica íntegramente al desarrollo algorítmico y computacional del método *gPI*, cuyo resultado ha sido la implementación del nuevo código *gPI* [19]. Este código ha sido capaz de superar las limitaciones fundamentales de su predecesor, el programa *pi7r15*, permitiendo abordar el estudio de nuevos sistemas para los que las restricciones del método *aiPI* resultaban insalvables.

Capítulo 1

El modelo periódico de clúster en la simulación de nanoestructuras periódicas de AlN

Contenidos del capítulo

1.1. Los potenciales de interacción en el tratamiento de nanoagregados	11
1.2. El Modelo Periódico de Clúster	16
1.2.1. Los clústeres periódicos	17
1.2.2. Energía de enlace en los clústeres periódicos	19
1.2.3. Gradiente de la energía de enlace en los clústeres periódicos	22
1.2.4. Hessiano de la energía de enlace en los clústeres periódicos	27
1.2.5. Simulación de presiones hidrostáticas y transiciones de fase con el modelo periódico de clúster	30
1.3. Extensión del modelo periódico de clúster	33
1.3.1. Descripción de nanocintas y nanoanillos como clústeres periódicos	34
1.3.2. Transformación a un sistema cartesiano ortonormal	35
1.3.3. Transformación a un sistema cartesiano escalado	39
1.3.4. Mapeado del espacio de las nanocintas: coordenadas de los nanoanillos	42

1.3.5.	La SEP de las nanocintas y los nanoanillos	45
1.3.6.	Implementación computacional	48
1.3.6.1.	Implementación de las nanocintas	49
1.3.6.2.	Implementación de los nanoanillos	52
1.3.6.3.	Algoritmos implementados en el modelo periódico	56
1.3.7.	Inclusión del modelo periódico para nanocintas y nanoanillos en el programa <code>cluster</code>	57
1.4.	Simulación de nanocristales de AlN	59
1.4.1.	Minimización limitada de los nanocristales de AlN	61
1.4.2.	Ecuaciones de estado del AlN para las nanofases B4 y B1	71
1.4.3.	Transiciones de fase en nanocristales de AlN	74
1.5.	Simulación de nanocintas y nanoanillos de AlN	77
1.5.1.	Métodos de optimización locales para nanoestructuras	78
1.5.2.	Evolución con el tamaño y límite macroscópico para las nanocintas y nanoanillos periódicos de AlN	83
1.5.2.1.	Nanoestructuras tipo B4	85
1.5.2.2.	Nanoestructuras tipo B1	93
1.5.3.	Equilibrios de interconversión nanocinta \rightleftharpoons nanoanillo 100	
1.5.4.	Transiciones de fase B4 \rightleftharpoons B1	104
1.6.	Plegamiento de las capas hexagonales	109
1.6.1.	El plegamiento en cristales periódicos	111
1.6.2.	El plegamiento en nanoláminas	116
1.6.3.	El plegamiento en clústeres	121

Aunque existen un número considerable de trabajos experimentales en el área de las nanoestructuras [20,21,22,23,24,25,26,27], no sucede lo mismo en lo que se refiere a trabajos teóricos [28,29]. Además, estos últimos suelen estar limitados a ciertos tamaños (hasta 4500 y 5000 átomos para las referencias anteriores). Las razones pueden justificarse en base a dos argumentos. Por un lado, las nanoestructuras son sistemas finitos y, aunque en ciertos casos puedan presentar cierta periodicidad, no pueden aplicarse las técnicas empleadas para cristales periódicos. Por otro lado, aunque las técnicas de simulación usuales para moléculas y clústeres, en principio, podrían ser empleadas, el tamaño de las nanoestructuras suele encontrarse en el rango comprendido entre 1 y 20 nm, lo que significa que dichas nanoestructuras contendrán miles, incluso millones, de átomos. Existen dos problemas principales cuando se trata con sistemas de un elevado tamaño: (a) los métodos *ab initio* no pueden hacer frente a estos sistemas si tenemos en cuenta que el coste computacional para evaluar su energía escala como una potencia elevada del tamaño; (b) una vez seleccionado un método, la búsqueda de la estructura óptima correspondiente a un mínimo de la energía presenta un coste computacional que aumenta exponencialmente con los grados de libertad, o espacio de configuraciones, de la Superficie de Energía Potencial (SEP).

En este Capítulo presentaremos el modelo pseudoperiódico o, por simplicidad, modelo periódico de clúster para la simulación atomística de nanoestructuras. Una de sus principales ventajas es la de permitir la optimización de nanoestructuras con un número considerable de átomos, asumiendo costes computacionales muy por debajo de las simulaciones atomísticas puras. Esto es posible gracias a que la periodicidad exhibida por las nanoestructuras de interés permite reducir el espacio de configuraciones de la SEP. Sin embargo, este modelo conserva la finitud propia de las nanoestructuras y, aunque podrían utilizarse métodos de mayor precisión en la obtención de la SEP, en la práctica es necesario utilizar metodologías menos exactas con el fin de alcanzar el límite de tamaños propio de la nanoescala.

En la búsqueda de puntos críticos de la SEP para diversas nanoestructuras, en particular aquellas con enlace marcadamente iónico, el uso de potenciales de interacción se presenta como uno de los modelos más ventajosos. Esto se debe a la facilidad con que se genera la energía de enlace al considerarla como suma de contribuciones de parejas de átomos o iones del clúster. Además, en estos potenciales de pareja la interacción culombiana entre los iones cargados se puede incorporar de forma exacta.

Otro de los rasgos atractivos del empleo del modelo periódico de clúster se encuentra en la posibilidad definir un volumen para las nanoestructuras y, consecuentemente, una presión que puede ser aplicada en sus simulaciones. Esto no es sencillo de obtener mediante otros procedimientos [28,29], que

requieren de la simulación de un medio compuesto de un gas noble mucho mayor que la nanoestructura simulada (350000 átomos para nanoestructuras de 4500 átomos).

La descripción de nanoestructuras por medio de clústeres pseudoperiódicos, o simplemente periódicos, es el esquema elegido para desarrollar el nuevo modelo en la simulación atomística de nanocristales, nanocintas y nanoanillos, dejando una vía abierta para la simulación con otras nanoestructuras de interés. Este modelo se encontraba implementado en el programa *cluster*, original de E. Francisco, únicamente para nanocristales. En una versión más reciente del programa, lo hemos extendido para que también permita la simulación de nanocintas y nanoanillos. Además, el modelo será aplicado a nanoestructuras de materiales de interés, como es el caso de los nitruros del grupo III. Estos nitruros son bien conocidos por su importancia tecnológica [30,31,32,33,34,35], tanto en el cristal como en nanoestructuras generadas por deposición epitaxial [36,37]. Además, su aplicación en la fabricación de nanoestructuras y nanodispositivos es uno de los campos prometedores para un futuro próximo. En particular, el AlN es un semiconductor III-V altamente estable química y térmicamente [38,39], es resistente a la corrosión y posee unas excelentes propiedades ópticas y dieléctricas. No es de extrañar, a la vista de lo expuesto, el interés que estos compuestos han suscitado en diversas áreas de investigación. Recientemente, una gran variedad de nanoestructuras de AlN han sido sintetizadas: nanocintas y nanotubos [40,41,42], nanohélices y nanoanillos [43,44,45,46,47,48,49].

Este Capítulo se ha estructurado en dos grandes bloques, compuestos por tres Secciones iniciales metodológicas, y seguidas de tres Secciones de aplicación en los compuestos de interés. En la Sección 1.1 haremos una breve introducción del método de simulación atomística con potenciales de interacción, tema extensamente estudiado por nuestro grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo. En la Sección 1.2 presentaremos el modelo periódico de clúster para la simulación de nanocristales. En la Sección 1.3 extenderemos el modelo periódico para que también nos permita simular nanocintas y nanoanillos. En la Sección 1.4 presentaremos nuestros resultados para las simulaciones teóricas de nanocristales de AlN. En la Sección 1.5 haremos lo propio con las nanocintas y los nanoanillos de AlN. Por último, en la Sección 1.6 se analizará en detalle un tema recurrente que aparecerá a lo largo del capítulo y que trata, resumidamente, sobre la posibilidad de la existencia de nanoestructuras de AlN estables que presentan una estructura que no corresponde a la fase más estable en el cristal.

1.1. Los potenciales de interacción en el tratamiento de nanoagregados

Los métodos mecanocuánticos *ab initio* representan la forma más rigurosa de simular el comportamiento fisicoquímico de las sustancias. Sin embargo, estos métodos siguen siendo prohibitivos en el estudio de diversos sistemas. Sirva como ejemplo el estudio de proteínas, semejante, en cierto modo, al de las nanoestructuras, donde el principal problema reside en la complejidad y número de veces que deben evaluarse la energía, el gradiente y el hessiano de las estructuras en estudio. Por ello, se impone el uso de otros métodos simplificados, menos costosos computacionalmente.

Las simulaciones atomísticas con potenciales de interacción constituyen, desde su introducción en los años 30 [3,4,5], un método alternativo a los *ab initio*. Su hipótesis fundamental radica en suponer que la energía de enlace de una sistema es reproducible como suma de potenciales de interacción entre todas las posibles parejas de átomos o iones del mismo,

$$E = \sum_i \sum_{j<i} E_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} E_{ij} \sum_{i>j} E_{ij}, \quad (1.1)$$

donde E_{ij} es el potencial de interacción, interiónico o de pareja entre los átomos i y j y las últimas igualdades introducen notaciones simplificadas para los sumatorios. Además, aunque el potencial de interacción entre una pareja cualquiera de átomos puede contener de forma explícita una dependencia radial y angular de sus coordenadas relativas, se suele elegir, por razones de simplicidad, como función exclusiva de la distancia interatómica r_{ij} , suponiéndole un carácter central $E_{ij}(r_{ij})$. No obstante, es relevante aclarar las limitaciones más significativas de este modelo antes de continuar. Debemos notar que la simplicidad al tratar las interacciones interatómicas como problemas de dos cuerpos es una aproximación importante que desprecia las contribuciones de muchos cuerpos. De hecho, la estructura interna de los átomos les obliga a sufrir una deformación radial o respiratoria para adaptarse a su nuevo entorno en el sistema respecto al vacío. Esto acarrea una contribución energética que podemos denominar *energía de deformación* [18,50], así como una variación en las interacciones de pares como consecuencia de la misma. Otra limitación importante viene precedida de suponer carácter central o simetría esférica en los átomos o iones. Esta suposición sólo es cierta en el caso de átomos aislados, mientras que en sistemas poliatómicos debemos considerar una deformación no esférica de los mismos. A este tipo de deformación se le suele denominar *polarización* y da lugar a una nueva contribución energética, la *energía de polarización*. Las contribuciones energéticas

debidas a las contribuciones de muchos cuerpos, es decir, las deformaciones radial y angular de los átomos del sistema, no pueden ser incorporadas de forma exacta al potencial de interacción.

La simulación atomística con potenciales de interacción en nanoagregados con enlace predominantemente iónico presenta ventajas adicionales. En estos casos, podemos suponer el sistema compuesto por iones, cuyos electrones están débilmente correlacionados con los de los demás iones, y en donde un alto porcentaje de la energía de enlace se debe a la interacción culombiana entre los mismos. Como esta interacción se puede incorporar de forma exacta en cada uno de los potenciales de interacción de las parejas de iones del nanoagregado, sólo resta por modelar el denominado potencial de corto rango, al que, por lo general, también supondremos carácter central. Además, el término de corto rango está dominado por una contribución repulsiva a cortas distancias, de modo que el sistema no colapse, y se agota mucho más rápidamente con la distancia que el término de cargas puntuales. Por tanto, el potencial interiónico entre dos iones i y j vendrá dado por la expresión

$$E_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + V_{ij}(r_{ij}), \quad (1.2)$$

donde q_i y q_j son las cargas de los iones, mientras que $V_{ij}(r_{ij})$ es el potencial de corto rango. Dicho potencial puede presentar diferentes formas funcionales, además de contener ciertos parámetros que deben de ser ajustados para cada caso concreto.

Aunque la mayor parte de las simulaciones que se presentarán a lo largo de este Capítulo utilizan potenciales de la forma indicada por la Ec. 1.2, también haremos uso del Modelo de Potenciales de Capa¹ (MPC) [51], que permite estimar la polarización mediante una partición de los iones en una capa de core y una capa de valencia. El MPC asume que cada ion presenta una capa electrónica de valencia esférica isotrópicamente acoplada a una capa de core, por medio del potencial clásico asociado a un muelle. La capa de core se sitúa en la posición nuclear, y contiene toda la masa del ion, mientras la capa de valencia puede modificar su posición en el espacio. Por tanto, un ion i presenta las cargas q_i^c y q_i^v para las capas de core y de valencia, respectivamente. Además, debe de cumplirse la relación

$$q_i^c + q_i^v = q_i. \quad (1.3)$$

La capa de core y la de valencia interaccionan de acuerdo con la energía clásica de un muelle

$$E_{cv}(r_{ii}^{cv}) = \frac{1}{2} K_i (\bar{r}_i^v - \bar{r}_i^c)^2, \quad (1.4)$$

¹Este modelo es popularmente conocido en la literatura científica como *Shell Model*.

donde K_i es la constante de fuerza, $r_{ii}^{cv} = |\vec{r}_i^v - \vec{r}_i^c|$ y \vec{r}_i^c y \vec{r}_i^v son los vectores de posición de las capas de core y de valencia. La constante de fuerza puede obtenerse a partir de la polarizabilidad del ion, α_i , y de la carga de la capa de valencia q_i^v . Consideremos un ion en el vacío que es polarizado por un campo electrostático \vec{E} . El desplazamiento de la capa de valencia respecto de la del core vendrá dado por r_{ii}^{cv} . En el equilibrio, la fuerza electrostática $q_i^v E$ debe de ser igual a la fuerza elástica $K_i r_{ii}^{cv}$, de donde se deduce inmediatamente la relación

$$K_i = \frac{q_i^v E}{r_{ii}^{cv}}. \quad (1.5)$$

El dipolo inducido por el campo viene determinado por las expresiones

$$\mu = q_i^v r_{ii}^{cv} = \alpha_i E. \quad (1.6)$$

La ecuación anterior permite obtener una expresión analítica para la distancia r_{ii}^{cv} que, al sustituirla en la Ec. 1.5, genera la expresión final para la constante de fuerza:

$$K_i = \frac{(q_i^v)^2}{\alpha_i}. \quad (1.7)$$

El potencial interiónico del MPC vendrá dado por la expresión

$$E_{ij} = E_{ij}^{el}(r_{ij}^{cc}, r_{ij}^{vv}, r_{ij}^{cv}, r_{ij}^{vc}) + V_{ij}(r_{ij}^{vv}) + E_{cv}(r_{ii}^{cv}) + E_{cv}(r_{jj}^{cv}), \quad (1.8)$$

donde r_{ij}^{ab} denota la posición relativa de la capa a del ion i respecto de la capa b del ion j , siendo $\{ab\} = \{cc\}, \{vv\}, \{cv\}, \{vc\}$. La energía de enlace debida a la interacción electrostática se puede escribir como

$$E_{ij}^{el}(r_{ij}^{cc}, r_{ij}^{vv}, r_{ij}^{cv}, r_{ij}^{vc}) = E_{ij}^{cc}(r_{ij}^{cc}) + E_{ij}^{vv}(r_{ij}^{vv}) + E_{ij}^{cv}(r_{ij}^{cv}) + E_{ij}^{vc}(r_{ij}^{vc}), \quad (1.9)$$

donde

$$E_{ij}^{ab}(r_{ij}^{ab}) = \frac{q_i^a q_j^b}{r_{ij}^{ab}}. \quad (1.10)$$

Es interesante notar como en estos potenciales interiónicos las interacciones core–core y core–valencia son puramente electrostáticas, mientras que las interacciones valencia–valencia también contienen términos de corto rango.

Tradicionalmente, los potenciales interatómicos se han obtenido por ajuste de alguna propiedad experimental. Esto hace que sean enormemente dependientes de la propiedad ajustada, y que su validez en el cálculo de otro tipo de propiedades sea, cuando menos, cuestionable. Desde hace varias décadas hasta nuestros días existe un creciente interés por la obtención de los denominados potenciales *ab initio*, es decir, potenciales de interacción obtenidos a partir de SEP generadas mediante cálculos *ab initio* [52,53,54,55,56,57,58,59].

Estos potenciales son independientes de los experimentos y válidos, idealmente, para el cálculo de cualquier propiedad. Nuestro grupo de Química Cuántica ha contribuido en este campo con numerosas publicaciones [60,50,61,62,63].

Para sistemas multielectrónicos con grupos monocéntricos de electrones débilmente correlacionados, la Teoría de Separabilidad Electrónica (TSE)² ha demostrado ser una base rigurosa sobre la que formular metodologías mecanocuánticas. Esto ha permitido a nuestro grupo diseñar el método *aiPI* [11,16,64,65], apto para el tratamiento de cristales puros, defectos y clústeres finitos en sistemas de elevado carácter iónico. Este método, entre otras cosas, proporciona densidades electrónicas consistentes con el entorno cristalino [62] y, lo que es más importante para este estudio, dichas densidades permiten obtener potenciales interatómicos *ab initio* siguiendo diferentes esquemas de construcción, implementados todos ellos en el programa *pi7r12* [60] y versiones posteriores.

El procedimiento general que utilizamos para obtener potenciales *ab initio* consiste en las siguientes etapas [66]:

1. Definición del sistema y su tamaño, donde las subunidades que lo componen (en nuestro caso átomos o iones) deben elegirse de forma que se conserve tanto como sea posible la integridad química y física del sistema.
2. Exploración de la SEP, seleccionando el conjunto de conformaciones más significativas del sistema para realizar los cálculos *ab initio*, de los que se extraerán, a su vez, las energías de interacción entre las parejas de subunidades que lo constituyen.
3. Selección de una forma funcional para el potencial, donde debe alcanzarse un compromiso entre el número de parámetros que contiene la función y el coste computacional de la simulación posterior.
4. Procedimiento de ajuste. Es importante que el ajuste tenga la menor desviación estándar global posible, pero también debe reproducir las regiones más significativas de la SEP de forma precisa.

En el estudio de las nanoestructuras de AlN hemos utilizado los potenciales interatómicos *ab initio* que nos proporciona el modelo del Ion Perturbado [67]. Para ello, se han asignado a los átomos de Al y N las cargas netas de +2 y -2, respectivamente. Así, el potencial interatómico para una pareja cualesquiera de iones *i* y *j* vendrá dado por la expresión:

$$E_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + \sum_m A_m^{ij} r^{n_m^{ij}} \exp(-\rho_m^{ij} r) = V_{coul} + V_{sr}, \quad (1.11)$$

²En el Capítulo 3 se presenta una discusión pormenorizada de la TSE.

Tabla 1.1: Parámetros obtenidos para los potenciales de corto rango V_{sr} (unidades atómicas).

Par $i-j$	A_1^{ij}	n_1^{ij}	ρ_1^{ij}	A_2^{ij}	n_2^{ij}	ρ_2^{ij}
Al-N	100.458816	0	2.182429			
Al-Al	-41.557010	0	1.171765	60.196250	-1	0.924620
N-N	84.586517	1	2.042760	-151.886016	3	2.995922

donde los potenciales de corto rango, V_{sr} , se ajustaron a partir de los resultados proporcionados por *aiPI*, obteniéndose los valores para los parámetros A_m^{ij} , n_m^{ij} y ρ_m^{ij} que se presentan en la Tabla 1.1. Estos potenciales han sido empleados previamente en simulaciones de nanoestructuras de AlN llevadas a cabo en nuestro grupo [67,68]. En estas simulaciones, la SEP obtenida como suma de potenciales de pareja, a pesar de su simplicidad, exhibe muchos de los rasgos de la energía mecanocuántica, incluido el ordenamiento relativo de los diferentes isómeros en clústeres de tamaño medio (hasta 32 átomos). Además, La transferibilidad es suficientemente buena para el estudio de transiciones de fase inducidas por la presión [50,61,69].

Para concluir esta Sección debemos aclarar las diferencias que existen entre realizar una optimización global u obtener los mínimos locales de la SEP para nuestras nanoestructuras. Las síntesis experimentales de la mayoría de nanoagregados se llevan a cabo en condiciones de control cinético, obteniéndose como resultado estructuras que corresponden a mínimos locales de la SEP. Por tanto, nuestra búsqueda de puntos críticos en la SEP se limita a estos mínimos locales que, en principio, son accesibles mediante algoritmos de optimización estándar [70]. Sin embargo, un problema bien distinto se nos presenta cuando pretendemos realizar una minimización global con la intención de alcanzar el mínimo global (MG) de la SEP. Este problema es uno de los más complejos en el estudio de clústeres, ya que no existe ningún procedimiento que nos asegure con todas las garantías que un mínimo es el MG [2]. En efecto, la búsqueda del MG es considerado uno de los llamados problemas-NP (no polinómicos), debido al crecimiento factorial del número de isómeros de un clúster a medida que se incrementa el número de átomos en el mismo.

1.2. El Modelo Periódico de Clúster

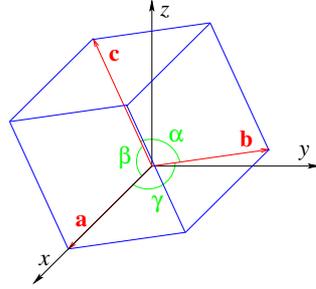
Supongamos una nanoestructura compuesta por N_{tot} átomos. La SEP dispondrá de $3N_{tot}$ grados de libertad que determinan las posibles configuraciones de la misma. Es evidente que a medida que se incrementa la cantidad de átomos que componen la nanoestructura también se verá incrementado el número de grados de libertad. Esto dificulta enormemente el tratamiento de nanoestructuras con N_{tot} elevados y su posterior optimización [68], incluso bajo la asunción de potenciales interiónicos centrales. De este modo, se presentan dos problemas en la optimización de las nanoestructuras: (a) la convergencia hacia las configuraciones correspondientes a mínimos de la SEP es muy lenta en los métodos de optimización que emplean el gradiente de la SEP, y (b) el tamaño se convierte fácilmente en un problema intratable para los métodos de optimización que emplean el hessiano de la SEP. Por tanto, una simple optimización de una nanoestructura puede convertirse en una tarea muy complicada, quedando las optimizaciones globales fuera del alcance.

En las simulaciones de sólidos y líquidos, los problemas de dimensionalidad son eludidos mediante el uso de condiciones periódicas y la asunción de un tamaño infinito. De este modo, las simulaciones de sólidos cristalinos utilizan una celda unidad que se repite en las tres direcciones del espacio, mientras que las simulaciones de líquidos utilizan celdas unidad tan grandes como sea posible tal que su repetición no afecte a las propiedades promedio. Sin embargo, el problema es diferente en las nanoestructuras, donde el tamaño es necesariamente finito. Incluso en los nanocristales, donde las estructuras experimentales presentan cierto grado de periodicidad, los efectos de frontera los distinguen de los sólidos cristalinos.

El modelo periódico de clúster se presenta como una alternativa para eludir los problemas reseñados en los párrafos precedentes. En este modelo, las configuraciones disponibles para la minimización de la SEP se restringen a las descritas mediante una red periódica, reduciendo los grados de libertad de la SEP a los necesarios para describir la celda unidad sin ambigüedad. Además, la replicación de la celda unidad en el espacio es finita, introduciéndose los efectos de la frontera en la energía obtenida para cada configuración. Sin embargo, la consecuencia de estos efectos sobre la geometría no es considerada en la implementación actual del modelo, donde las celdas frontera conservan la periodicidad del resto de la red.

En la Subsección 1.2.1 introducimos una definición rigurosa de los clústeres periódicos y los nanocristales. En la Subsección 1.2.2 se presenta la energía de enlace asociada a un clúster descrito mediante el modelo periódico. En las Subsecciones 1.2.3 y 1.2.4 se deducen las expresiones analíticas necesarias pa-

Figura 1.1: Parámetros de red para una celda unidad arbitraria.



ra obtener el gradiente y el hessiano de la energía de enlace. Finalmente, la Subsección 1.2.5 presenta los conceptos termodinámicos necesarios en la simulación de nanocristales mediante el modelo periódico de clúster.

1.2.1. Los clústeres periódicos

En esta Subsección abordaremos el estudio de las nanoestructuras suponiendo que puedan incluirse dentro de la definición de *clústeres periódicos* o pseudoperiódicos. Por ello, en primer lugar, debemos clarificar estos conceptos.

Sea una celda unidad definida por tres vectores no coplanarios $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, conocidos como *base* o *vectores de celda* de la red cristalina. Estos vectores coinciden con los tres ejes independientes del paralelepípedo que define la celda unidad, tal como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1.1. Una celda unidad puede ser descrita sin ambigüedad mediante la especificación de seis cantidades escalares, las cuales se denominan dimensiones de la celda unidad o *parámetros de red*: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Los tres primeros parámetros (a, b, c) representan las longitudes de los ejes de la celda unidad, y los tres últimos (α, β, γ) representan los ángulos entre ellos. Por convenio, se escoge que los ángulos α , β y γ tomen valores comprendidos entre 0 y π radianes, ya que valores mayores nos conducen a celdas equivalentes que únicamente difieren en su orientación espacial. El *tensor métrico* asociado al espacio vectorial definido por la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ viene dado por la matriz 3×3 ,

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{b} \cdot \vec{a} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{c} \cdot \vec{a} & \vec{c} \cdot \vec{b} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ba \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ca \cos \beta & cb \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix}. \quad (1.12)$$

Asimismo, el volumen de la celda unidad viene dado por las ecuaciones

$$\begin{aligned} |\mathbf{G}| &= V^2, \\ V &= \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}), \\ V &= abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Supongamos hemos definido un grupo espacial cristalográfico para nuestra celda unidad y hemos computado las matrices de transformación correspondientes a sus operaciones de simetría. Usando las *coordenadas internas* del *motivo* o conjunto de átomos de la celda unidad no equivalentes por simetría, podemos obtener la posición de los \mathcal{N} átomos que componen la celda. Denotemos por u_{i1}, u_{i2}, u_{i3} ($i = 1, \dots, \mathcal{N}$) las coordenadas internas del átomo i en la celda unidad de referencia para el sistema de coordenadas $0abc$, que son números reales comprendidos en el intervalo $[0, 1)$, tal que la posición del átomo i en esta celda viene determinada mediante:

$$\vec{x}_i = u_{i1}\vec{a} + u_{i2}\vec{b} + u_{i3}\vec{c} = \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{i1} \\ u_{i2} \\ u_{i3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} \mathbf{x}_i. \quad (1.14)$$

Un cristal ideal está formado por la infinita repetición de la celda unidad a lo largo de los ejes $0a$, $0b$ y $0c$. Si \vec{l}_n es el vector de posición de la celda unidad n -ésima respecto a la celda de referencia, vendrá determinado mediante la expresión

$$\vec{l}_n = l_{n1}\vec{a} + l_{n2}\vec{b} + l_{n3}\vec{c} = \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{n1} \\ l_{n2} \\ l_{n3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} \mathbf{l}_n, \quad (1.15)$$

donde los números l_{n1} , l_{n2} y l_{n3} son enteros comprendidos en el rango de $-\infty$ a ∞ .

Una vez conducida la discusión a este punto es fácil definir el término clúster periódico: *Un clúster periódico es un fragmento de un cristal ideal en el que el número y valor de las traslaciones (l_{n1}, l_{n2}, l_{n3}) ha sido arbitrariamente seleccionado.* En un clúster periódico se asume que las celdas unidad son equivalentes entre sí por traslación, aunque, en general y contrariamente a lo que sucede para los cristales ideales, no presenten el mismo entorno. Así, por definición, las coordenadas internas del átomo i -ésimo, con respecto al sistema de referencia $0abc$ de la celda que lo contiene, son iguales para todas las celdas del clúster periódico. Supondremos, adicionalmente, que para la celda n -ésima del clúster los valores del vector de traslación estarán comprendidos

entre los rangos:

$$\begin{aligned} 0 &\leq l_{n1} \leq N_a - 1 \\ 0 &\leq l_{n2} \leq N_b - 1 \\ 0 &\leq l_{n3} \leq N_c - 1, \end{aligned} \quad (1.16)$$

donde N_a , N_b y N_c son números naturales que determinan el número máximo de celdas en las direcciones de los ejes $0a$, $0b$ y $0c$, respectivamente. El número total de celdas del clúster vendrá dado por el producto $N_{cell} = N_a N_b N_c$ y, como cada celda contiene un total de \mathcal{N} átomos, el número total de átomos será $N_{tot} = \mathcal{N} N_{cell}$. Cuando un clúster periódico se encuentre dentro de la escala nanométrica lo denominaremos *nanocristal*.

Las *coordenadas cristalográficas* de un átomo i -ésimo del clúster periódico con respecto al origen de la celda de referencia ($l_{n1} = l_{n2} = l_{n3} = 0$) vienen determinadas mediante:

$$\begin{aligned} \vec{x}_{in} &= (u_{i1} + l_{n1})\vec{a} + (u_{i2} + l_{n2})\vec{b} + (u_{i3} + l_{n3})\vec{c}, \\ \vec{x}_{in} &= \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} (\mathbf{x}_i + \mathbf{l}_n) = \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} \mathbf{x}_{in}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

La distancia interatómica entre los átomos i y j de las celdas n y m , respectivamente, puede escribirse en función del tensor métrico como sigue,

$$r_{in,jm}^2 = (\vec{x}_{jm} - \vec{x}_{in}) \cdot (\vec{x}_{jm} - \vec{x}_{in}) = {}^t \mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{in,jm} \quad (1.18)$$

donde

$$\mathbf{x}_{in,jm} = \mathbf{x}_{jm} - \mathbf{x}_{in} = \begin{pmatrix} u_{j1} - u_{i1} + l_{m1} - l_{n1} \\ u_{j2} - u_{i2} + l_{m2} - l_{n2} \\ u_{j3} - u_{i3} + l_{m3} - l_{n3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{in,jm} \\ y_{in,jm} \\ z_{in,jm} \end{pmatrix}. \quad (1.19)$$

1.2.2. Energía de enlace en los clústeres periódicos

En la simulación atómica de clústeres periódicos con marcado carácter iónico mediante potenciales de interacción, la energía de enlace o SEP puede reproducirse como suma de potenciales para cada posible pareja de átomos del clúster. Además, como ya hemos comentado con anterioridad, el potencial de interacción para una pareja de átomos cualesquiera consta de dos términos: el potencial de largo alcance resultante de la interacción coulombiana de los átomos, al considerarlos como cargas puntuales, y un potencial de corto rango resultante de tener en cuenta la interacción de corto rango entre las nubes electrónicas, al considerar adicionalmente la estructura interna de los átomos.

Con estas contribuciones, la energía de enlace del clúster puede escribirse como,

$$E = \sum_{n>m} \sum_{i \in n} \sum_{j \in m} \left[\frac{q_i q_j}{r_{in,jm}} + V_{ij}(r_{in,jm}) \right] + \sum_n \sum_{i>j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{in,jn}} + V_{ij}(r_{in,jn}) \right], \quad (1.20)$$

donde q_i y q_j son las cargas netas de los átomos i y j , respectivamente. Asimismo, V_{ij} representa el potencial de corto rango para el par de átomos considerado y los índices i y j recorren los átomos que componen la celda unidad, mientras que n y m recorren las celdas que componen el clúster periódico. La primera contribución a la energía de enlace en la ecuación anterior se corresponde con una energía *intercelda*, denominada así al contener exclusivamente potenciales de interacción de parejas de átomos que pertenecen a celdas distintas. A su vez, la segunda contribución refleja la interacción entre parejas de átomos pertenecientes a la misma celda unidad y, por tanto, se denomina energía *intracelda*. Dada la equivalencia de las celdas unidad en el modelo periódico, la energía intracelda puede obtenerse sin más que calcularla para una sola celda y multiplicar los valores obtenidos por el número total de celdas que componen el clúster:

$$\sum_n \sum_{i>j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{in,jn}} + V_{ij}(r_{in,jn}) \right] = N_{cell} \sum_{i>j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{i0,j0}} + V_{ij}(r_{i0,j0}) \right], \quad (1.21)$$

donde $r_{i0,j0}$ es la distancia entre dos átomos de la celda de referencia.

La Ecuación 1.20, aunque permite dilucidar los diferentes tipos de interacciones de parejas de átomos, es demasiado compleja para utilizarla en los desarrollos que proseguirán. Por tanto, vamos a definir la SEP de una forma equivalente, pero mucho más simplificada. Valiéndonos del número total de átomos N_{tot} , la SEP puede escribirse como

$$E = \sum_{i>j}^{N_{tot}} E_{ij} = \sum_{i>j}^{N_{tot}} \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + V_{ij}(r_{ij}) \right), \quad (1.22)$$

donde r_{ij} es la distancia interatómica entre los iones i y j y el sumatorio se extiende a todas las posibles parejas de átomos que componen el clúster periódico. La Ecuación 1.22 pone de manifiesto que la SEP depende de las posiciones de los átomos o, alternativamente, de la distancia interatómica de todas las parejas de átomos, $E = E(r_{11}, r_{12}, \dots, r_{(N_{tot}-1)N_{tot}})$. Bajo este punto de vista, se trata de una función escalar de $N_{tot}(N_{tot}-1)/2$ variables y, aunque la denominemos Superficie de Energía Potencial, no debemos olvidar que se trata de una *hipersuperficie* en general, con una dimensionalidad elevada. Sin

embargo, el número de celdas unidad N_{cell} se determinan de antemano en el modelo periódico de clúster, así como los valores que presentan los vectores de traslación \mathbf{l}_n , por lo que la dimensionalidad de la SEP queda reducida a $3\mathcal{N}$ grados de libertad, correspondientes a las coordenadas internas \mathbf{x}_i de los átomos en la celda.³

En la Sección 1.1 introducimos brevemente los potenciales interiónicos del MPC, Ecuación 1.8. La energía de enlace para un clúster periódico descrito mediante el MPC puede escribirse como

$$E = E_{el} + E_{cr} + E_{cv}^{total}. \quad (1.23)$$

E_{el} es la energía de Coulomb, incluyendo las interacciones electrostáticas entre las distintas capas de los iones que componen el clúster:

$$E_{el} = \sum_{i>j}^{N_{tot}} E_{ij}^{el}(r_{ij}^{cc}, r_{ij}^{vv}, r_{ij}^{cv}, r_{ij}^{vc}), \quad (1.24)$$

donde $E_{ij}^{el}(r_{ij}^{cc}, r_{ij}^{vv}, r_{ij}^{cv}, r_{ij}^{vc})$ se definió mediante la Ecuación 1.9. E_{cr} es la energía de corto rango debida a las interacciones de las capas de valencia de los distintos iones,

$$E_{cr} = \sum_{i>j}^{N_{tot}} V_{ij}(r_{ij}^{vv}). \quad (1.25)$$

Por último, E_{cv}^{total} es la energía de interacción entre la capa de core y de valencia de los distintos iones,

$$E_{cv}^{total} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{tot}} K_i (r_{ii}^{cv})^2. \quad (1.26)$$

Mientras los nanocristales exhiben fases con geometrías similares a las del cristal, parece razonable elegir la celda unidad del cristal para sus simulaciones mediante el modelo periódico de clúster. Sin embargo, no debemos olvidar que también pueden elegirse otras celdas convencionales para reproducir el cristal. Si consideramos un cristal ideal, de tamaño infinito, la elección de diferentes celdas, para la misma estructura cristalina, no altera la red tridimensional infinita. Sin embargo, y como consecuencia directa del tamaño finito, no sucede lo mismo en los nanocristales descritos mediante el modelo periódico, donde la elección de la celda determina la forma que presenta la frontera del nanocristal. De este modo, una nanocristal con un número de

³En realidad, la SEP presenta $3\mathcal{N} - 3$ si descontamos las traslación espacial del clúster.

celdas N_{cell} contendrá diferente número de átomos para diferentes estructuras e, incluso, para diferentes elecciones de la celda unidad en la misma estructura. Es conveniente definir $N = ZN_{cell}$ para el nanocrystal, donde Z es el número de unidades fórmula para los \mathcal{N} átomos de la celda unidad. Esto nos permite definir la energía de enlace por unidad fórmula como $\bar{E} = \frac{E}{N}$. En el límite del cristal ideal, $(N_a, N_b, N_c) \rightarrow \infty$, esta energía debe tender a la energía por unidad fórmula del cristal. \bar{E} depende de la elección de la celda unidad, a la que nos referiremos con el subíndice C . Además, también depende del tamaño del nanocrystal, implícitamente a través de \mathcal{N} en la celda unidad y explícitamente a través del *vector de repetición* $\mathbf{N} = (N_a, N_b, N_c)$, así como de los $3\mathcal{N} + 6$ grados de libertad necesarios para definir la celda unidad sin ambigüedad ⁴ y que agrupamos en el *vector de configuración* $\mathbf{s} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{\mathcal{N}}, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$. Por tanto, podemos escribir la dependencia de la energía de enlace por unidad fórmula mediante $\bar{E} = \bar{E}_C(\mathbf{s}; \mathbf{N})$. Es importante darse cuenta que el vector de configuración se incrementa con \mathcal{N} y no con N_{cell} , aunque el coste de la evaluación de la energía para una configuración sigue creciendo con N_{tot} .

1.2.3. Gradiente de la energía de enlace en los clústeres periódicos

La distancia interatómica en nanocristales viene determinada por la Ecuación 1.18. El tensor métrico, definido en la Ecuación 1.12, depende de los parámetros de red a, b, c, α, β y γ , mientras que los vectores $\mathbf{x}_{in,jm}$, Ecuación 1.19, dependen únicamente de las coordenadas internas de los átomos $(u_{k1}, u_{k2}, u_{k3})_{k=1, \dots, \mathcal{N}}$ al tomar el vector de traslación \mathbf{l}_n valores fijados por la simetría traslacional impuesta a los clústeres periódicos. Por tanto, la distancia interatómica para dos átomos cualesquiera i y j será función de $r_{ij} \equiv r_{in,jm} = r_{ij}(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, u_{i1}, u_{i2}, u_{i3}, u_{j1}, u_{j2}, u_{j3}; l_{n1}, l_{n2}, l_{n3}, l_{m1}, l_{m2}, l_{m3})$, si bien las seis últimas variables son parámetros que recorren conjuntos de valores constantes dentro del modelo periódico. De este modo, cualquier cambio en las variables que definen r_{ij} producirá el consecuente cambio en la SEP. Concluimos que para obtener mínimos locales de la SEP debemos optimizar el conjunto de variables $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ y $(u_{k1}, u_{k2}, u_{k3})_{k=1, \dots, k}$, pudiendo fijarse de antemano alguna de las mismas para simplificar la minimización y/o preservar ciertas características de las estructuras de partida.

Denotemos como η cualquiera de las variables de las que dependen las distancias interatómicas. Si calculamos la derivada de la SEP respecto a esta

⁴ $3\mathcal{N} + 3$ grados de libertad si descontamos la traslación del nanocrystal

variable genérica obtenemos, al utilizar la regla de la cadena,

$$\frac{\partial E}{\partial \eta} = \sum_{i < j}^{N_{tot}} \frac{\partial E_{ij}(r_{ij})}{\partial \eta} = \sum_{i < j}^{N_{tot}} \frac{dE_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \eta}. \quad (1.27)$$

La derivada del potencial interatómico para la pareja de átomos i y j respecto a su distancia interatómica viene dada por la expresión,

$$\frac{dE_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} = -\frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} + V'_{ij}(r_{ij}), \quad (1.28)$$

donde $V'_{ij}(r_{ij})$ representa la derivada primera del potencial de corto rango para los átomos i y j . En el caso más exhaustivo en el que optimicemos todas las variables de las que depende la distancia interatómica, el gradiente de la SEP será el vector de $6 + 3\mathcal{N}$ elementos,

$$\nabla E = \begin{pmatrix} \partial E / \partial a \\ \partial E / \partial b \\ \partial E / \partial c \\ \partial E / \partial \alpha \\ \partial E / \partial \beta \\ \partial E / \partial \gamma \\ \partial E / \partial u_{11} \\ \partial E / \partial u_{12} \\ \partial E / \partial u_{13} \\ \vdots \\ \partial E / \partial u_{\mathcal{N}1} \\ \partial E / \partial u_{\mathcal{N}2} \\ \partial E / \partial u_{\mathcal{N}3} \end{pmatrix}. \quad (1.29)$$

La optimización de la energía requiere la búsqueda de geometrías en la SEP para las que se satisfaga la condición necesaria de mínimo, que exige que todos los elementos del gradiente sean nulos. Para obtener los elementos del vector gradiente de la SEP debemos encontrar expresiones analíticas para las derivadas $\frac{\partial r_{ij}}{\partial \eta}$. Si partimos de la Ecuación 1.18 es sencillo calcular la derivada parcial de la distancia interatómica respecto de la variable genérica η :

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \eta} = \frac{1}{2r_{in,jm}} \frac{\partial}{\partial \eta} ({}^t \mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{in,jm}). \quad (1.30)$$

Supongamos que la variable genérica η se corresponde con uno de los parámetros de red. Dado que sólo \mathbf{G} depende de estos parámetros en la

Ecuación 1.30, se puede escribir

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \eta} = \frac{1}{2r_{in,jm}} {}^t \mathbf{x}_{in,jm} \cdot \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \eta} \cdot \mathbf{x}_{in,jm}. \quad (1.31)$$

La obtención de las matrices $\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \eta}$ con $\eta = a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ es trivial, generándose la matrices finales:

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial a} = \begin{pmatrix} 2a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ b \cos \gamma & 0 & 0 \\ c \cos \beta & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.32)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial b} = \begin{pmatrix} 0 & a \cos \gamma & 0 \\ a \cos \gamma & 2b & c \cos \alpha \\ 0 & c \cos \alpha & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.33)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial c} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \cos \beta \\ 0 & 0 & b \cos \alpha \\ a \cos \beta & b \cos \alpha & 2c \end{pmatrix}, \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \alpha} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -bc \operatorname{sen} \alpha \\ 0 & -bc \operatorname{sen} \alpha & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \beta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -ac \operatorname{sen} \beta \\ 0 & 0 & 0 \\ -ac \operatorname{sen} \beta & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.36)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \gamma} = \begin{pmatrix} 0 & -ab \operatorname{sen} \gamma & 0 \\ -ab \operatorname{sen} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.37)$$

A partir de las matrices anteriores es inmediato obtener expresiones analíticas para la Ecuación 1.31 cuando sustituimos la variable genérica por uno de los distintos parámetros de red. Así, podemos escribir las siguientes Ecuaciones:

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial a} = \frac{1}{r_{in,jm}} (ax_{in,jm}^2 + b \cos \gamma x_{in,jm} y_{in,jm} + c \cos \beta x_{in,jm} z_{in,jm}), \quad (1.38)$$

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial b} = \frac{1}{r_{in,jm}} (a \cos \gamma x_{in,jm} y_{in,jm} + by_{in,jm}^2 + c \cos \alpha y_{in,jm} z_{in,jm}), \quad (1.39)$$

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial c} = \frac{1}{r_{in,jm}} (a \cos \beta x_{in,jm} z_{in,jm} + b \cos \alpha y_{in,jm} z_{in,jm} + cz_{in,jm}^2), \quad (1.40)$$

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \alpha} = -\frac{1}{r_{in,jm}} bc \operatorname{sen} \alpha y_{in,jm} z_{in,jm}, \quad (1.41)$$

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \beta} = -\frac{1}{r_{in,jm}} ac \operatorname{sen} \beta x_{in,jm} z_{in,jm}, \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \gamma} = -\frac{1}{r_{in,jm}} ab \operatorname{sen} \gamma x_{in,jm} y_{in,jm}. \quad (1.43)$$

Supongamos que la variable genérica η se corresponde con una de las coordenadas internas del motivo de la celda unidad. Dado que sólo $\mathbf{x}_{in,jm}$ depende de estas coordenadas en la Ecuación 1.30, se puede escribir

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial u_{k\xi}} = \frac{1}{r_{in,jm}} \left({}^t \mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k\xi}} \right), \quad (1.44)$$

donde $k = 1, \dots, \mathcal{N}$ y $\xi = 1, 2, 3$. La obtención de los vectores $\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k\xi}}$ es una vez más trivial, generándose los vectores finales:

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k1}} = \delta_{kj} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} - \delta_{ki} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.45)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k2}} = \delta_{kj} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \delta_{ki} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.46)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k3}} = \delta_{kj} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \delta_{ki} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.47)$$

A partir de los vectores anteriores es inmediato obtener expresiones analíticas para la Ecuación 1.44 cuando sustituimos la variable genérica por una de las coordenadas internas del motivo. Así, podemos escribir las siguientes Ecuaciones:

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial u_{j1}} = -\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial u_{i1}} = \frac{1}{r_{in,jm}} (a^2 x_{in,jm} + ab \cos \gamma y_{in,jm} + ac \cos \beta z_{in,jm}), \quad (1.48)$$

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial u_{j2}} = -\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial u_{i21}} = \frac{1}{r_{in,jm}} (ab \cos \gamma x_{in,jm} + b^2 y_{in,jm} + bc \cos \alpha z_{in,jm}), \quad (1.49)$$

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial u_{j3}} = -\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial u_{i3}} = \frac{1}{r_{in,jm}} (ac \cos \beta x_{in,jm} + bc \cos \alpha y_{in,jm} + c^2 z_{in,jm}), \quad (1.50)$$

que pueden agruparse en la expresión compacta

$$\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \mathbf{x}_j} = -\frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \mathbf{x}_i} = \mathbf{G} \cdot \frac{\mathbf{x}_{in,jm}}{r_{in,jm}}. \quad (1.51)$$

Para concluir esta Sección comentaremos brevemente el procedimiento a seguir para obtener el vector gradiente cuando utilizamos los potenciales interiónicos del MPC⁵. A partir de la Ecuación 1.23 es inmediato obtener

$$\frac{\partial E}{\partial \eta} = \frac{\partial E_{el}}{\partial \eta} + \frac{\partial E_{cr}}{\partial \eta} + \frac{\partial E_{cv}^{total}}{\partial \eta}, \quad (1.52)$$

donde la variable genérica η presenta la misma interpretación que la mostrada a lo largo de esta Sección. A partir de las Ecuaciones 1.9, 1.10 y 1.24 es sencillo obtener la siguiente expresión para la derivada de la energía de Coulomb:

$$\frac{\partial E_{el}}{\partial \eta} = -\sum_{i>j}^{N_{tot}} \sum_{p,q=\{c,v\}} \frac{q_i^p q_j^q}{(r_{ij}^{pq})^2} \frac{\partial r_{ij}^{pq}}{\partial \eta}, \quad (1.53)$$

donde el segundo sumatorio indica que se han incluido todas las derivadas de las interacciones electrostáticas entre las capas de core y de valencia de los iones considerados. A partir de la Ecuación 1.25 se obtiene la siguiente expresión para la derivada de la energía de corto rango:

$$\frac{\partial E_{cr}}{\partial \eta} = \sum_{i>j}^{N_{tot}} \frac{dV_{ij}}{dr_{ij}^{vv}} \frac{\partial r_{ij}^{vv}}{\partial \eta}. \quad (1.54)$$

A partir de la Ecuación 1.26 es sencillo obtener la siguiente expresión para la derivada de la energía de interacción entre las capas de core y de valencia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{cv}^{total}}{\partial \eta} &= \sum_{i=1}^{N_{tot}} K_i r_{ii}^{cv} \frac{\partial r_{ii}^{cv}}{\partial \eta} \\ &= N_{cell} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} K_i r_{i0,i0}^{cv} \frac{\partial r_{i0,i0}^{cv}}{\partial \eta}. \end{aligned} \quad (1.55)$$

⁵Aunque en la Sección 1.2.4 se analiza el hessiano de la energía de enlace, no introduciremos la discusión para los potenciales MPC. La causa de esta ausencia puede justificarse en base a dos razones fundamentales: (a) el objetivo principal de este estudio son los potenciales de pareja descritos mediante la Ecuación 1.2; y (b) la inclusión del hessiano para potenciales MPC extendería demasiado la Sección 1.2.4. No obstante, la obtención de este hessiano no deja de ser relativamente sencilla a partir de las expresiones que se presentan en esta Sección.

De nuevo, necesitamos expresiones analíticas para las derivadas $\frac{\partial r_{ij}^{pq}}{\partial \eta}$. Sin embargo, obtener estas expresiones es sencillo si tenemos presente la Ecuación 1.30⁶ y seguimos un procedimiento análogo al mostrado para los potenciales de pareja descritos mediante la Ecuación 1.2.

1.2.4. Hessiano de la energía de enlace en los clústeres periódicos

Algunos algoritmos de optimización [70,2] requieren, además de la evaluación del gradiente, el cálculo del hessiano a la hora de determinar los mínimos locales de la SEP. Denotemos por η y τ un par de variables de las que dependen las distancias interatómicas de las nanoestructuras en estudio. La derivada segunda de la SEP respecto a estas variables genéricas vendrá dada por,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \eta \partial \tau} = \sum_{i < j}^{N_{tot}} \frac{\partial^2 E_{ij}(r_{ij})}{\partial \eta \partial \tau}, \quad (1.56)$$

donde $\frac{\partial^2 E_{ij}(r_{ij})}{\partial \eta \partial \tau}$ presenta la forma explícita:

$$\frac{\partial^2 E_{ij}(r_{in,jm})}{\partial \eta \partial \tau} = \frac{d^2 E_{ij}(r_{in,jm})}{dr_{in,jm}^2} \frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \eta} \frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \tau} + \frac{dE_{ij}(r_{in,jm})}{dr_{in,jm}} \frac{\partial^2 r_{in,jm}}{\partial \eta \partial \tau}. \quad (1.57)$$

A partir de la Ecuación 1.30 podemos obtener para $\frac{\partial^2 r_{in,jm}}{\partial \eta \partial \tau}$ la expresión

$$\frac{\partial^2 r_{in,jm}}{\partial \eta \partial \tau} = \frac{\partial^2 r_{in,jm}}{\partial \tau \partial \eta} = \frac{1}{r_{in,jm}} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \eta \partial \tau} ({}^t \mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{in,jm}) - \frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \eta} \frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \tau} \right], \quad (1.58)$$

que permite escribir la Ecuación 1.56 como

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \eta \partial \tau} = \sum_{i < j}^{N_{tot}} \left[A_{ij}(r_{in,jm}) \frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \eta} \frac{\partial r_{in,jm}}{\partial \tau} + B_{ij}(r_{in,jm}) \frac{\partial^2}{\partial \eta \partial \tau} ({}^t \mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{in,jm}) \right], \quad (1.59)$$

donde

$$A_{ij}(r_{in,jm}) = 4 \frac{q_i q_j}{r_{in,jm}^3} - \frac{V'_{ij}(r_{in,jm})}{r_{in,jm}} + V''_{ij}(r_{in,jm}), \quad (1.60)$$

$$B_{ij}(r_{in,jm}) = \frac{1}{2r_{in,jm}} \left[-\frac{q_i q_j}{r_{in,jm}^2} + V'_{ij}(r_{in,jm}) \right]. \quad (1.61)$$

⁶Notar que en nuestro caso debemos de sustituir $r_{in,jm}$ por $r_{in,jm}^{pq}$, donde los superíndices p y q dan cuenta de las capas consideradas.

Para todos los términos presentes en la Ecuación 1.59 se han desarrollado expresiones analíticas que facilitan su obtención, exceptuando al término $\frac{\partial^2}{\partial\eta\partial\tau}({}^t\mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{in,jm})$, que requiere una mayor especificación. Comencemos considerando que la variable genérica η se corresponde con un parámetro de red, tal que

$$\frac{\partial^2}{\partial\eta\partial\tau}({}^t\mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{in,jm}) = \frac{\partial}{\partial\tau} \left({}^t\mathbf{x}_{in,jm} \cdot \frac{\partial\mathbf{G}}{\partial\tau} \cdot \mathbf{x}_{in,jm} \right). \quad (1.62)$$

Si la variable genérica τ también se corresponde con un parámetro de red, la ecuación anterior puede escribirse como

$$\frac{\partial^2}{\partial\eta\partial\tau}({}^t\mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{in,jm}) = {}^t\mathbf{x}_{in,jm} \cdot \frac{\partial^2\mathbf{G}}{\partial\eta\partial\tau} \cdot \mathbf{x}_{in,jm}, \quad (1.63)$$

donde $\{\eta, \tau\} = \{a, a\}, \{a, b\}, \{a, c\}, \{b, b\}, \{b, c\}, \{c, c\}, \{a, \alpha\}, \{a, \beta\}, \{a, \gamma\}, \{b, \alpha\}, \{b, \beta\}, \{b, \gamma\}, \{c, \alpha\}, \{c, \beta\}, \{c, \gamma\}$ y $\frac{\partial^2\mathbf{G}}{\partial\eta\partial\tau} = \frac{\partial^2\mathbf{G}}{\partial\tau\partial\eta}$ son matrices que se pueden obtener fácilmente a partir de las matrices determinadas en las Ecuaciones 1.32, 1.33, 1.34, 1.35, 1.36 y 1.37. Por contra, si la variable genérica τ se corresponde con la coordenada interna $u_{k\xi}$ del ion k -ésimo del motivo, se alcanza la expresión

$$\frac{\partial^2}{\partial\eta\partial u_{k\xi}}({}^t\mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{in,jm}) = 2{}^t\mathbf{x}_{in,jm} \cdot \frac{\partial\mathbf{G}}{\partial\eta} \cdot \frac{\partial\mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k\xi}}, \quad (1.64)$$

donde $\eta = a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, k = 1, \dots, \mathcal{N}, \xi = 1, 2, 3$ y el vector $\frac{\partial\mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k\xi}}$ vendrá determinado por la Ecuaciones 1.45, 1.46 y 1.47. A continuación, consideremos que η se corresponde con la coordenada interna $u_{k\xi}$. Para este caso, si la variable τ se corresponde con un parámetro de red obtendremos de nuevo la Ecuación 1.64. Sin embargo, si la variable genérica τ se corresponde con otra coordenada interna genérica $u_{l\nu}$, obtendremos la expresión⁷

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{k\xi}\partial u_{l\nu}}({}^t\mathbf{x}_{in,jm} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_{in,jm}) = 2 \frac{\partial {}^t\mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{l\nu}} \cdot \mathbf{G} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k\xi}}, \quad (1.65)$$

donde $k, l = 1, \dots, \mathcal{N}, \xi, \nu = 1, 2, 3$ y $\frac{\partial {}^t\mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{l\nu}}$ es el vector transpuesto del obtenido mediante las Ecuaciones 1.45, 1.46 y 1.47, sin más que sustituir $u_{k\xi}$ por $u_{l\nu}$.

En el caso más exhaustivo en el que optimicemos todas las variables de las que dependen las distancias interatómicas, el hessiano de la SEP vendrá dado

⁷Para alcanzar la Ec. 1.65 basta percatarse de que $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k\xi}\partial u_{l\nu}} = 0$, en virtud de las Ecs. 1.45, 1.46 y 1.47.

por la matriz $(6 + 3\mathcal{N}) \times (6 + 3\mathcal{N})$,

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{J}_{aa} & \mathbf{J}_{a\alpha} & \mathbf{J}_{au} \\ {}^t\mathbf{J}_{a\alpha} & \mathbf{J}_{\alpha\alpha} & \mathbf{J}_{\alpha u} \\ {}^t\mathbf{J}_{au} & {}^t\mathbf{J}_{\alpha u} & \mathbf{J}_{uu} \end{pmatrix}, \quad (1.66)$$

donde \mathbf{J}_{aa} , $\mathbf{J}_{a\alpha}$ y $\mathbf{J}_{\alpha\alpha}$ son matrices 3×3 que vienen determinadas por las expresiones:

$$\mathbf{J}_{aa} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial a \partial b} & \frac{\partial^2 E}{\partial a \partial c} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial b \partial a} & \frac{\partial^2 E}{\partial b^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial b \partial c} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial c \partial a} & \frac{\partial^2 E}{\partial c \partial b} & \frac{\partial^2 E}{\partial c^2} \end{pmatrix}, \quad (1.67)$$

$$\mathbf{J}_{a\alpha} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial a \partial \alpha} & \frac{\partial^2 E}{\partial a \partial \beta} & \frac{\partial^2 E}{\partial a \partial \gamma} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial b \partial \alpha} & \frac{\partial^2 E}{\partial b \partial \beta} & \frac{\partial^2 E}{\partial b \partial \gamma} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial c \partial \alpha} & \frac{\partial^2 E}{\partial c \partial \beta} & \frac{\partial^2 E}{\partial c \partial \gamma} \end{pmatrix}, \quad (1.68)$$

$$\mathbf{J}_{\alpha\alpha} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha \partial \beta} & \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha \partial \gamma} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \beta \partial \alpha} & \frac{\partial^2 E}{\partial \beta^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial \beta \partial \gamma} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma \partial \alpha} & \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma \partial \beta} & \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} \end{pmatrix}. \quad (1.69)$$

La SEP es una hipersuperficie continua, por lo que el teorema de Bonnet asegura que se cumpla la relación $\frac{\partial^2 E}{\partial \eta \partial \tau} = \frac{\partial^2 E}{\partial \tau \partial \eta}$. El cumplimiento del teorema conlleva que las matrices \mathbf{J}_{aa} y $\mathbf{J}_{\alpha\alpha}$ sean simétricas y reales, así como que la matriz $\mathbf{J}_{a\alpha}$, cuya forma explícita se obtendría de forma análoga a las matrices precedentes, sea idéntica a la matriz transpuesta de $\mathbf{J}_{a\alpha}$. Las matrices \mathbf{J}_{au} , $\mathbf{J}_{\alpha u}$, que también aparecen en la Ecuación 1.66, son matrices de dimensión $3 \times 3\mathcal{N}$, cuyos elementos vienen determinados por las ecuaciones siguientes:

$$\mathbf{J}_{au} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial a \partial u_{11}} & \frac{\partial^2 E}{\partial a \partial u_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial a \partial u_{N3}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial b \partial u_{11}} & \frac{\partial^2 E}{\partial b \partial u_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial b \partial u_{N3}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial c \partial u_{11}} & \frac{\partial^2 E}{\partial c \partial u_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial c \partial u_{N3}} \end{pmatrix}, \quad (1.70)$$

$$\mathbf{J}_{\alpha u} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha \partial u_{11}} & \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha \partial u_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha \partial u_{N3}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \beta \partial u_{11}} & \frac{\partial^2 E}{\partial \beta \partial u_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial \beta \partial u_{N3}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma \partial u_{11}} & \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma \partial u_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma \partial u_{N3}} \end{pmatrix}. \quad (1.71)$$

Como ya hemos mencionado, el cumplimiento del teorema de Bonnet asegura que las matrices \mathbf{J}_{ua} y $\mathbf{J}_{u\alpha}$ no sean más que las transpuestas de las matrices \mathbf{J}_{au} y $\mathbf{J}_{\alpha u}$. Por último, debemos explicitar los elementos que componen la matriz \mathbf{J}_{uu} , de dimensión $3\mathcal{N} \times 3\mathcal{N}$, presente en el hessiano de la energía de enlace de nuestras nanoestructuras. Además, podemos anticipar sirviéndonos, una vez más, del teorema de Bonnet que se trata de una matriz real y simétrica. Sus elementos se describen a continuación:

$$\mathbf{J}_{uu} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{11}^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial u_{11} \partial u_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial u_{11} \partial u_{N3}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial u_{12} \partial u_{11}} & \frac{\partial^2 E}{\partial u_{12}^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial u_{12} \partial u_{N3}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial u_{N3} \partial u_{11}} & \frac{\partial^2 E}{\partial u_{N3} \partial u_{12}} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial u_{N3}^2} \end{pmatrix}. \quad (1.72)$$

De todo lo expuesto anteriormente, podemos concluir que la matriz de la Ecuación 1.66 es simétrica y, además, sus elementos son números reales. La matriz del hessiano es diagonalizable mediante una transformación de semejanza⁸ y sus valores propios serán números reales. Si, adicionalmente, todos sus valores propios son positivos, entonces la SEP se encuentra en una región de mínimo para los valores de las variables a las que se ha calculado el hessiano; la condición necesaria y suficiente de mínimo local es que todos los valores propios del hessiano sean positivos en una configuración para la que se cumpla que $\nabla E = \mathbf{0}$, esto es, en un punto crítico.

1.2.5. Simulación de presiones hidrostáticas y transiciones de fase con el modelo periódico de clúster

El modelo periódico de clúster permite la inclusión de presiones externas, una variable termodinámica, dentro de sus simulaciones microscópicas. Sin embargo, la conexión entre simulaciones de nanocristales y variables termodinámicas ha de realizarse con cierta cautela [71]. Cuando tratamos con sistemas pequeños, como es el caso, debemos tener presente que las propiedades extensivas dejan de ser proporcionales al número de moléculas. Por

⁸En la Sección 1.3.2 se discutirán con más detalle las transformaciones de semejanza.

tanto, el potencial químico

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T}, \quad (1.73)$$

donde G es la función de Gibbs, $n = N/N_A$ es el número de moles y la derivada se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura constantes, deja de ser equivalente a la función de Gibbs por unidad fórmula $\bar{G} = \frac{G}{N}$.

En lo que sigue, supondremos que los nanocristales constituyen una mezcla polidispersa, donde cada uno puede presentar un valor diferentes para N , pero sin intercambio de átomos entre los mismos. También consideraremos condiciones de presión y temperatura constantes. Estas condiciones (N, p, T) pueden representar fielmente las condiciones experimentales en el régimen de altas presiones. Por último, trataremos con nanocristales en el *límite estático*, en el que se desprecian las vibraciones del punto cero y se considera que $T = 0$.

La función de Gibbs por unidad fórmula \bar{G} puede escribirse como

$$\bar{G}_C(\mathbf{s}; \mathbf{N}, p) = \bar{E}_C(\mathbf{s}; \mathbf{N}) + p\bar{V}_C(\mathbf{s}), \quad (1.74)$$

donde $\bar{E}_C(\mathbf{s}; \mathbf{N})$ se definió al final de la Sección 1.2.2 y

$$\bar{V}_C(\mathbf{s}) = \frac{V_{tot}}{N} \quad (1.75)$$

es el volumen por unidad fórmula ocupado por el nanocristal. Si tenemos presente las dificultades para definir el volumen atómico en sistemas aislados, calcular el volumen V_{tot} de un nanocristal no es una tarea trivial. Sin embargo, el modelo periódico de clúster soluciona este problema con relativa sencillez, sin más que definir el volumen de la nanoestructura como

$$V_{tot} = V_C(\mathbf{s})N_{cell}, \quad (1.76)$$

donde $V_C(\mathbf{s})$ se define mediante las Ecuaciones 1.13. Por tanto, la Ecuación 1.75 puede escribirse como

$$\bar{V}_C(\mathbf{s}) = \frac{V_C(\mathbf{s})}{Z}, \quad (1.77)$$

que converge correctamente al volumen del cristal por unidad fórmula cuando $(N_a, N_b, N_c) \rightarrow \infty$. La condición de equilibrio se alcanza cuando $\bar{G}_C(\mathbf{s}; \mathbf{N}, p)$ es un mínimo respecto de las variables contenidas en el vector de configuración \mathbf{s} ⁹. Es interesante definir

$$\bar{G}_C(\mathbf{N}, p) = \bar{G}_C(\mathbf{s}_{eq}; \mathbf{N}, p), \quad (1.78)$$

⁹Para minimizar la función de Gibbs se necesitan las derivadas del volumen de la celda unidad respecto de las variables del vector de configuración, cuya obtención a partir de las Ecuaciones 1.13 es trivial.

donde $\mathbf{s}_{eq}(\mathbf{N}, p)$ es el vector de configuración en el equilibrio. La función $\bar{G}_C(\mathbf{N}, p)$, que puede obtenerse mediante el programa `cluster`, depende de la fase cristalina seleccionada, de la celda unidad elegida para reproducir dicha fase, así como del vector de repetición \mathbf{N} y la presión p .

Es posible plantearse teóricamente la búsqueda de la función $\bar{G}_C(\mathbf{N}, p)$ mínima para una fase cristalina ϕ , una presión p y un número de unidades fórmula N de los nanocristales. Para tal empresa, debemos tomar el conjunto de funciones $\bar{G}_C(N, p)$ que contenga diferentes elecciones de la celda unidad para la fase deseada, $C(N, p)$, así como diferentes vectores de repetición, $\mathbf{N}(N, p)$. Notar que aunque se tengan diferentes celdas y diferentes vectores de repetición debe exigirse que N sea el mismo para todas las funciones del conjunto. Por tanto, aunque el valor de Z pueda ser diferente para las distintas celdas y el vector de repetición cambie de unas funciones a otras, debe cumplirse que $ZN_{cell} = ZN_a N_b N_c = N$. Si nuestro conjunto contiene todas las funciones posibles, podríamos obtener la función mínima

$$\bar{G}_\phi(N, p) = \bar{G}_{C_{eq}(N, p)}(\mathbf{N}_{eq}(N, p), p), \quad (1.79)$$

donde $C_{eq}(N, p)$ y $\mathbf{N}_{eq}(N, p)$ representan la celda unidad y vector de repetición que generan la función $\bar{G}_C(\mathbf{N}, p)$ mínima del conjunto para la fase, presión y unidades fórmula de los nanocristales. En la práctica, debe recurrirse a una minimización limitada, ya que la obtención del conjunto completo de funciones $\bar{G}_C(\mathbf{N}, p)$ es inalcanzable. Por tanto, deben escogerse algunas celdas que describan la fase deseada y algún algoritmo que seleccione los valores del vector de repetición, seleccionando la función \bar{G} mínima para cada N (o rango de valores de N) como el mínimo para la fase. Este procedimiento no se encuentra plenamente justificado, aunque supondremos que la relajación de los átomos de las fronteras de los nanocristales, que denominaremos abreviadamente como *efectos de forma*, tiene un impacto despreciable en las transiciones de fase. Los resultados principales de este procedimiento, las *ecuaciones de estado* $\bar{V}_\phi(N, p)$ y las funciones de Gibbs $\bar{G}_\phi(N, p)$ para las diferentes fases ϕ , pueden utilizarse para obtener las propiedades de transición de dos fases arbitrarias 1 y 2, sin más que aplicar la condición de equilibrio $\bar{G}_1(N, p_{tr}) = \bar{G}_2(N, p_{tr})$ que define implícitamente $p_{tr}(N)$, la *presión de transición*. A partir de la presión de transición se pueden obtener otras propiedades, como $\Delta\bar{V}_{tr}(N) = \bar{V}_2(N, p_{tr}) - \bar{V}_1(N, p_{tr})$.

La tensión superficial Γ de un nanocristal con respecto al vacío puede definirse a partir de la ecuación macroscópica

$$G = U + pV + \Gamma\mathcal{A}, \quad (1.80)$$

donde $U = N\bar{U}$. \bar{U} , el análogo macroscópico de la energía de enlace por unidad fórmula \bar{E} , puede obtenerse mediante una simulación del cristal ideal. \mathcal{A}

es el área externa que presenta la superficie del nanocrystal y puede calcularse mediante la suma de las áreas de los paralelogramos que determinan los límites de la estructura. Entonces,

$$\Gamma = \frac{\bar{E} - \bar{U}}{\bar{A}} \quad (1.81)$$

es el exceso de energía superficial por unidad de área para una configuración del nanocrystal, donde $\bar{A} = \frac{A}{N}$.

1.3. Extensión del modelo periódico de clúster para la simulación de nanocintas y nanoanillos

Hasta el momento, el modelo periódico de clúster es capaz de describir nanocristales con formas paralelepípedas en el espacio. Sin embargo, existe una gran diversidad de nanoestructuras cuya forma no puede simplificarse a la descrita mediante estos nanocristales. Parece razonable, por tanto, generalizar nuestro modelo con el fin de incluir un mayor abanico de posibilidades.

En Secciones posteriores partiremos de la deficiencia de clústeres periódicos y realizaremos transformaciones de coordenadas o cambios de base con el fin de alcanzar expresiones para las coordenadas de los átomos de varias nanoestructuras implementables en el modelo periódico. En la Subsección 1.3.1, comenzaremos introduciendo el esquema geométrico básico de nanocintas y nanoanillos como clústeres periódicos. La descripción de las nanocintas periódicas se realizará mediante dos etapas: en la Subsección 1.3.2 se llevará a cabo la transformación de la base periódica, no ortogonal en general, a un sistema ortonormal intermedio, mientras que en la Subsección 1.3.3 se escalará este sistema ortonormal para generar un sistema paramétrico idóneo para describir las nanocintas. A continuación, en la Subsección 1.3.4 se someterá el sistema paramétrico a un mapeado no lineal que nos permitirá acceder a expresiones para las coordenadas atómicas de los nanoanillos periódicos. Finalmente, en la Subsección 1.3.5 se discutirán las implicaciones de las transformaciones de coordenadas en el cálculo de la SEP y sus derivadas, para concluir con la Subsección 1.3.6 dedicada a la implementación computacional del presente esquema y la Subsección 1.3.7 dedicada a su inclusión en el programa `cluster`.

1.3.1. Descripción de nanocintas y nanoanillos como clústeres periódicos

La definición de las nanoestructuras periódicas está estrechamente relacionada con la de los clústeres periódicos. En el caso concreto de las nanocintas, supuestas en una configuración rectilínea, ambas definiciones coinciden: una nanocinta no es más que un clúster periódico en el que una de sus dimensiones presenta una magnitud muy superior a las restantes. No obstante, su implementación computacional será diferente, de modo que pueda generalizarse a otras nanoestructuras y, además, contenga simplificaciones adicionales. Asociaremos la dirección del eje $0a$ del sistema de referencia cristalográfico con el largo de la nanocinta, la dirección del eje $0b$ con el ancho y, por último, la dirección del eje $0c$ con el espesor de la misma, considerando habitualmente que se cumple que $N_a \gg N_b \geq N_c$. Esta elección, aunque arbitraria, no altera en modo alguno las expresiones para la SEP, su gradiente y su hessiano, y estará implícita en los tratamientos posteriores.

Existen evidencias experimentales que demuestran que las nanocintas periódicas son los precursores en la formación de los nanoanillos [47,49,72]. De hecho, como mecanismo de formación de los mismos se propone un *autoenrollamiento* (*self-coiling*) de las nanocintas cuando en su crecimiento alcanzan ciertos tamaños críticos. Sobre este tema volveremos a tratar en la Sección 1.5. Por el momento, estamos más interesados en una descripción matemática de los nanoanillos a partir de las nanocintas. Vamos a suponer que el anillo adopta la configuración de una circunferencia perfecta; suposición que, por lo demás, no dista significativamente de muchos resultados experimentales. Así, el perímetro o longitud del anillo L está relacionado con el radio de la circunferencia del anillo R mediante

$$L = 2\pi R. \quad (1.82)$$

Supondremos, adicionalmente, que el eje del nanoanillo coincide con el eje paramétrico $0y$ (equivalente al eje cristalográfico $0b$ de la nanocinta en sistemas ortogonales, *vide infra*). Esta elección, implícita en tratamientos posteriores, establece diferentes comportamientos de torsión para las tres direcciones del espacio, destruyendo su isotropía, por lo que las expresiones para la SEP, su gradiente y su hessiano se verían modificadas para otras elecciones arbitrarias de los ejes.

Pues bien, la descripción matemática de la formación de nanoanillos puede resolverse como una deformación de las nanocintas. Para ello, se utiliza un método matemático conocido como *mapeado del espacio* [1]. Según este método, existe una correspondencia entre los puntos \vec{x} del espacio inicial de la nanocinta y los puntos \vec{X} del espacio mapeado o del anillo. Esto puede ser

representado mediante la transformación, $\vec{x} \rightarrow \vec{X}$ o, equivalentemente, $\vec{X}(\vec{x})$. El espacio mapeado del nanoanillo tendrá diferente forma, tamaño y posición para sus puntos \vec{X} que el espacio inicial de la nanocinta. Pospondremos los detalles de esta discusión para Subsecciones posteriores.

Para finalizar, deberíamos volver a hacer hincapié en un asunto comentado anteriormente. Las nanocintas y los nanoanillos periódicos surgen de imponer restricciones de simetría a las geometrías accesibles de la SEP. Tanto es así que estas geometrías dependerán únicamente de los parámetros de red que definen la celda unidad y de las coordenadas internas de los átomos en la celda unidad de referencia, o de cualquier otro conjunto de variables que también definan la celda sin ambigüedad. Por lo tanto, las regiones de la SEP a explorar se han restringido, reduciéndose los grados de libertad.

1.3.2. Transformación a un sistema cartesiano ortonormal

Nuestra intención en esta Subsección es realizar un cambio de la base inicial $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ a la base $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$, donde estos últimos vectores son ortonormales:

$$\begin{aligned} \vec{i} \cdot \vec{i} &= \vec{j} \cdot \vec{j} = \vec{k} \cdot \vec{k} = 1 \\ \vec{i} \cdot \vec{j} &= \vec{i} \cdot \vec{k} = \vec{j} \cdot \vec{k} = 0. \end{aligned}$$

El sistema de referencia cartesiano compartirá origen con el sistema de referencia cristalográfico y su tensor métrico debe coincidir con la matriz unidad, dado el carácter ortonormal de sus vectores de base.

En primer lugar, y como paso intermedio, debe realizarse una *transformación de semejanza*, que no altera la métrica del espacio vectorial, del tensor métrico del sistema cristalográfico obtenido en la Ecuación 1.12:

$$\mathbf{U}^{-1} \mathbf{G} \mathbf{U} = \mathbf{\Lambda}, \quad (1.83)$$

donde $\mathbf{\Lambda}$ es la matriz diagonal de valores propios,

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (1.84)$$

y la matriz \mathbf{U} la podemos escribir como:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{12} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} = (\mathbf{u}_1 \quad \mathbf{u}_2 \quad \mathbf{u}_3). \quad (1.85)$$

Puesto que \mathbf{G} es una matriz simétrica y real, está garantizado el cumplimiento de las siguientes propiedades:

1. \mathbf{U} es una matriz ortogonal,

$${}^t\mathbf{U}\mathbf{U} = \mathbf{U}{}^t\mathbf{U} = \mathbf{I}, \quad (1.86)$$

donde \mathbf{I} es la matriz unidad, es decir, ${}^t\mathbf{U} = \mathbf{U}^{-1}$.

2. Los valores propios $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ son números reales.

La Ecuación 1.83 tiene asociada una ecuación de valores y vectores propios, donde las columnas de la matriz \mathbf{U} serán los vectores propios (correspondientes a los vectores de la base transformada) y $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ los valores propios,

$$\mathbf{G}\mathbf{u}_i = \lambda_i\mathbf{u}_i, \quad (1.87)$$

siendo \mathbf{u}_i la columna i -ésima de la matriz \mathbf{U} y λ_i el valor propio asociado, para $i = 1, 2$ y 3 . Es inmediato transformar la Ecuación de valores propios en un sistema secular de Gauss,

$$(\mathbf{G} - \lambda_i\mathbf{I})\mathbf{u}_i = \mathbf{0}, \quad (1.88)$$

donde $\mathbf{0}$ es el vector nulo.

La Ecuación 1.88 representa un sistema lineal de tres ecuaciones con tres incógnitas: las tres componentes del vector \mathbf{u}_i . El valor propio λ_i también es desconocido. Por otra parte, el término independiente del sistema lineal es el vector nulo y, por lo tanto, se trata de un sistema homogéneo. El sistema presenta la solución trivial $\mathbf{u}_i = \mathbf{0}$ que no tiene significado físico. Para encontrar otras posibles soluciones el teorema de Rouché-Frobenius exige que sea nulo el determinante de los coeficientes del sistema lineal. Esto es,

$$|\mathbf{G} - \lambda_i\mathbf{I}| = 0. \quad (1.89)$$

Esta es la ecuación secular de Gauss [73]. Resolver el sistema secular de la Ecuación 1.88 es un problema ampliamente estudiado tanto en Física Clásica como en Mecánica Cuántica, por lo que omitiremos una discusión pormenorizada del mismo.

El resultado de la transformación de semejanza es el cambio del sistema de referencia cristalográfico a un sistema de referencia con idéntico origen de coordenadas, pero en el que los vectores de la base son ortogonales. Además, como ya hemos indicado, se mantiene la métrica del espacio vectorial ($|\mathbf{G}| = |\mathbf{\Lambda}|$). Sin embargo, los vectores de la nueva base no son unitarios. Necesitamos, para nuestros fines, escalar esta base vectorial y obtener vectores de base ortonormales.

A continuación, emprenderemos la última transformación que nos conduce al sistema cartesiano ortonormal deseado. La matriz diagonal $\mathbf{\Lambda}$ de la Ecuación 1.84 puede descomponerse como sigue,

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{\Lambda}^{+\frac{1}{2}} \mathbf{\Lambda}^{+\frac{1}{2}}, \quad (1.90)$$

donde

$$\mathbf{\Lambda}^{+\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \sqrt{\lambda_1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\lambda_2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\lambda_3} \end{pmatrix} \quad (1.91)$$

es una matriz simétrica y real. La matriz inversa de $\mathbf{\Lambda}^{+\frac{1}{2}}$ se denota por $\mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}}$, también es simétrica y real, y su forma explícita viene dada por:

$$\mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda_2}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda_3}} \end{pmatrix}. \quad (1.92)$$

Con estas consideraciones, la transformación de semejanza de la Ecuación 1.83 se puede escribir, alternativamente, como

$${}^t\mathbf{UGU} = \mathbf{\Lambda}^{+\frac{1}{2}} \mathbf{\Lambda}^{+\frac{1}{2}} \quad (1.93)$$

$$\mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} {}^t\mathbf{UGU} = \mathbf{\Lambda}^{+\frac{1}{2}} \quad (1.94)$$

$$\mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} {}^t\mathbf{UGU} \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{I}. \quad (1.95)$$

Si definimos la matriz \mathbf{R} como

$$\mathbf{R} = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.96)$$

entonces podemos escribir simplificadamente

$${}^t\mathbf{RGR} = \mathbf{I}, \quad (1.97)$$

donde la transformación nos conduce al sistema cartesiano deseado. Esta transformación, que se conoce como *ortogonalización canónica* [74], ya no describe una transformación de semejanza, ya que ${}^t\mathbf{R} \neq \mathbf{R}^{-1}$, por lo que estamos modificando la métrica del espacio vectorial de partida. A partir de la Ecuación 1.95 es posible realizar una transformación alternativa, denominada *ortogonalización simétrica*, que conduce a la misma Ecuación 1.97, pero con una definición diferente para la matriz \mathbf{R} . Para ello, basta recordar que la matriz \mathbf{U} es ortogonal, por lo que

$$\mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} {}^t\mathbf{UGU} \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} = {}^t\mathbf{UU} \quad (1.98)$$

$$\mathbf{U} \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} {}^t\mathbf{UGU} \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{U} \quad (1.99)$$

$$\mathbf{U} \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} {}^t\mathbf{UGU} \mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U} = \mathbf{I}, \quad (1.100)$$

obteniéndose la matriz de transformación¹⁰

$$\mathbf{R} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}^{-\frac{1}{2}}{}^t\mathbf{U}. \quad (1.101)$$

Notar, adicionalmente, que cualquier transformación ortogonal (o de semejanza) que se realice sobre el tensor métrico del sistema cartesiano ortonormal conduce a un nuevo sistema cartesiano en el que hemos rotado únicamente los ejes del sistema inicial. Por tanto, existe una infinidad de posibles sistemas cartesianos ortonormales a elegir.

Una vez determinemos la matriz \mathbf{R} es inmediato expresar los vectores de una de las bases como combinación lineal de los de la otra:

$$\begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} \mathbf{R}, \quad (1.102)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \end{pmatrix} \mathbf{R}^{-1} \quad (1.103)$$

donde \mathbf{R}^{-1} es la matriz inversa de \mathbf{R} . Las coordenadas del átomo i de la celda n -ésima en el sistema cartesiano ortonormal se pueden obtener a partir de las coordenadas cristalográficas \mathbf{x}_{in} de la Ecuación 1.17,

$$\mathbf{x}_{in}^{or} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{x}_{in}. \quad (1.104)$$

La distancia interatómica entre dos átomos cualesquiera i y j , $r_{in,jm}^2$, que obtuvimos en la Ecuación 1.18, invariante ante el cambio de base, puede expresarse en el nuevo sistema cartesiano con tensor métrico unidad como:

$$r_{in,jm}^2 = {}^t\mathbf{x}_{in,jm}^{or}\mathbf{x}_{in,jm}^{or}, \quad (1.105)$$

donde $\mathbf{x}_{in,jm}^{or}$ representa al vector de coordenadas relativas de los átomos i y j en el nuevo sistema de referencia,

$$\mathbf{x}_{in,jm}^{or} = \mathbf{x}_{jm}^{or} - \mathbf{x}_{in}^{or}. \quad (1.106)$$

En la implementación de nanocintas y nanoanillos en el programa **cluster** hemos elegido uno entre la infinidad de sistemas de referencia ortonormales existentes. Para nuestro sistema de referencia cartesiano, los vectores de la base $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ se definen como sigue:

1. El vector unitario \vec{i} se elige paralelo al vector \vec{a} .
2. El vector \vec{j} se elige contenido en el plano que determinan \vec{a} y \vec{b} . Además, se trata de un vector unitario en el que el producto escalar $\vec{j} \cdot \vec{b}$ es positivo.

¹⁰Nótese que la matriz \mathbf{R} de la Ec. 1.101 es simétrica.

3. El vector unitario \vec{k} , perpendicular al plano que determinan los vectores \vec{i} y \vec{j} por definición, se elige tal que el producto escalar $\vec{k} \cdot \vec{c}$ sea positivo.

Con esta elección, la matriz \mathbf{R}^{-1} toma la forma específica:

$$\mathbf{R}^{-1} = \begin{pmatrix} a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ 0 & b \sin \gamma & c \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \gamma} \\ 0 & 0 & V/ab \sin \gamma \end{pmatrix}, \quad (1.107)$$

donde V es el volumen de la celda unidad del sistema de referencia cristalográfico, que determinamos en la Ec. 1.13. El interés de esta definición particular estriba en tener un convenio común e intuitivo para todas las posibles celdas, que coincide con el utilizado en programas del estado sólido desarrollados por nuestro grupo de investigación [75].

1.3.3. Transformación a un sistema cartesiano escalado

Una vez determinado el sistema cartesiano podríamos concluir nuestras transformaciones de coordenadas para el caso de las nanocintas. Sin embargo, nos interesa realizar una nueva transformación en la que definiremos un conjunto de nuevas variables que sustituirán a los parámetros de red de la celda unidad y cuya principal ventaja es que nos permitirán comparar, de forma clara y sencilla, las estructuras de las nanocintas y los nanoanillos que podemos generar a partir de ellas. Además, en el caso de los nanoanillos, esta transformación es conveniente como paso previo al mapeado del espacio.

Comenzaremos definiendo el conjunto de variables L, W, T como sigue:

$$\begin{aligned} L &= N_a a \\ W &= N_b b \sin \gamma \\ T &= N_c \frac{V}{ab \sin \gamma}. \end{aligned} \quad (1.108)$$

Las tres variables se obtienen multiplicando cada uno de los elementos de la diagonal principal de la matriz \mathbf{R}^{-1} por las constantes N_a, N_b, N_c , respectivamente. La variable L se puede interpretar como la longitud de la nanocinta medida respecto al eje $0x$ del sistema cartesiano. Asimismo, la variable W se considera como el ancho medido respecto al eje $0y$ y la variable T como el espesor medido respecto al eje $0z$. Es sencillo comprobar a partir de las definiciones de estas variables que su producto se corresponde con el volumen total de la nanocinta,

$$LWT = N_a N_b N_c V. \quad (1.109)$$

Supondremos, adicionalmente, que $L \gg W > T$ para ser consistentes con las interpretaciones asignadas a las mismas.

Estamos interesados en realizar un nuevo cambio de base, de los vectores $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ a los nuevos vectores $(\vec{i}^{par}, \vec{j}^{par}, \vec{k}^{par})$ de un espacio vectorial paramétrico. El tensor métrico para este espacio vectorial se obtendrá a partir de la transformación,

$$\mathbf{G}^{par} = {}^t\mathbf{T}\mathbf{G}^{or}\mathbf{T} = {}^t\mathbf{T}\mathbf{I}\mathbf{T} = {}^t\mathbf{T}\mathbf{T} = \begin{pmatrix} L^2 & 0 & 0 \\ 0 & W^2 & 0 \\ 0 & 0 & T^2 \end{pmatrix}, \quad (1.110)$$

donde \mathbf{T} es la matriz simétrica y real

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} L & 0 & 0 \\ 0 & W & 0 \\ 0 & 0 & T \end{pmatrix}. \quad (1.111)$$

Como \mathbf{T} no es una matriz ortogonal, la transformación de la Ecuación 1.110 tampoco es una transformación de semejanza u ortogonal y, por lo tanto, la métrica del espacio vectorial se verá modificada. Se trata, no obstante, de un escalado de la base precedente, con lo que la transformación equivale a la definición de una nueva base de vectores ortogonales con igual dirección y sentido que los originales $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$, pero que ya no son unitarios. Por contra, el rango de variación de las coordenadas atómicas en este espacio vectorial se corresponde con el intervalo $[0, 1)$ para cada uno de los ejes que componen el nuevo sistema de referencia, lo que permite tratarlo como un espacio paramétrico simple.¹¹

Una vez determinada la matriz \mathbf{T} es inmediato expresar los vectores de una de las bases como combinación lineal de los de la otra:

$$\begin{pmatrix} \vec{i}^{par} & \vec{j}^{par} & \vec{k}^{par} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \end{pmatrix} \mathbf{T} \quad (1.112)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{i}^{par} & \vec{j}^{par} & \vec{k}^{par} \end{pmatrix} \mathbf{T}^{-1}. \quad (1.113)$$

La matriz \mathbf{T}^{-1} es la matriz inversa de \mathbf{T} . Además, también es una matriz simétrica y real, y su forma explícita viene dada por:

$$\mathbf{T}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{L} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{W} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T} \end{pmatrix}. \quad (1.114)$$

¹¹Aunque en las redes no ortogonales las coordenadas pueden estar fuera de este rango, la dimensión del intervalo siempre es la unidad. Sirva como ejemplo una celda unidad en la que $\gamma < \frac{\pi}{2}$. Para este caso las coordenadas respecto al eje $0x$ del sistema paramétrico para átomos cuya coordenada respecto al eje $0y$ vale la unidad estarán localizadas en el intervalo $\left(\frac{N_b b \cos \gamma}{N_a a}, 1 + \frac{N_b b \cos \gamma}{N_a a}\right)$.

Las coordenadas del átomo i de la celda n -ésima en el sistema cartesiano escalado se determinan mediante la ecuación:

$$\mathbf{x}_{in}^{par} = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{x}_{in}^{or}. \quad (1.115)$$

Utilizando la Ecuación 1.104 es fácil demostrar que

$$\mathbf{x}_{in}^{par} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{x}_{in}, \quad (1.116)$$

donde \mathbf{x}_{in} se describe en la Ecuación 1.17 y

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{R}^{-1}, \quad (1.117)$$

es la matriz inversa de la matriz de transformación $\mathbf{A} = \mathbf{RT}$ que permite obtener directamente el tensor métrico del sistema cartesiano paramétrico a partir del tensor métrico del sistema cristalográfico (Ecuación 1.12),

$${}^t \mathbf{AGA} = \mathbf{G}^{par}. \quad (1.118)$$

La forma explícita de la matriz \mathbf{A}^{-1} viene dada por

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{N_a} & \frac{b \cos \gamma}{N_a a} & \frac{c \cos \beta}{N_a a} \\ 0 & \frac{1}{N_b} & \frac{c(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{N_b b \sin^2 \gamma} \\ 0 & 0 & \frac{1}{N_c} \end{pmatrix}. \quad (1.119)$$

Además de las variables L , W y T se puede definir otro conjunto de variables, que denotaremos por r_1 , r_2 y r_3 y presentamos a continuación:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{b}{a} \cos \gamma \\ r_2 &= \frac{c}{a} \cos \beta \\ r_3 &= \frac{c \cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{b \sin^2 \gamma}. \end{aligned} \quad (1.120)$$

Con estas nuevas variables, la matriz \mathbf{A}^{-1} puede expresarse simplificadaamente como,

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{N_a} & \frac{r_1}{N_a} & \frac{r_2}{N_a} \\ 0 & \frac{1}{N_b} & \frac{r_3}{N_b} \\ 0 & 0 & \frac{1}{N_c} \end{pmatrix}. \quad (1.121)$$

Observando las Ecuaciones 1.108 y 1.120 se puede concluir que corresponden a un conjunto de ecuaciones no lineales entre los parámetros de red y las nuevas variables L , W , T , r_1 , r_2 y r_3 . De hecho, la celda unidad también queda definida sin ambigüedad especificando estas últimas.

Como último paso en las transformaciones de coordenadas de las nanocintas, vamos a obtener las coordenadas finales para el átomo i -ésimo perteneciente a la celda n -ésima. Estas coordenadas serán exactamente iguales a las \mathbf{x}_{in}^{or} , pero determinadas en función de las variables L, W, T, r_1, r_2, r_3 y los parámetros N_a, N_b, N_c . Para ello, nos serviremos de las ecuaciones 1.111 y 1.121, donde se definen las matrices \mathbf{T} y \mathbf{A}^{-1} en función de estas variables. Además, manipulando la Ecuación 1.115 y utilizando la Ecuación 1.116 obtenemos finalmente para las coordenadas cartesianas de la nanocinta,

$$\mathbf{x}_{in}^{cin} = \mathbf{T}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{x}_{in}. \quad (1.122)$$

Nótese que $\mathbf{T}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{T}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{R}^{-1} = \mathbf{R}^{-1}$, es decir, $\mathbf{x}_{in}^{cin} = \mathbf{T}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{x}_{in} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{x}_{in} = \mathbf{x}_{in}^{or}$. La razón de introducir $\mathbf{x}_{in}^{cin} = \mathbf{T}\mathbf{x}_{in}^{par}$, con \mathbf{x}_{in}^{par} descrito por la Ecuación 1.116, es poder realizar transformaciones en el espacio paramétrico, lo que será generalizable a otras nanoestructuras, en nuestro caso, los nanoanillos. Además, tanto la matriz \mathbf{A} como su inversa dependen exclusivamente de las variables (r_1, r_2, r_3) , mientras que las matrices \mathbf{T} y \mathbf{T}^{-1} sólo dependen de las variables (L, W, T) , lo que nos permitirá simplificar las expresiones del gradiente y del hessiano de la SEP.

La distancia interatómica entre dos átomos i y j de la nanocinta se describe mediante

$$r_{in,jm}^2 = {}^t\mathbf{x}_{in,jm}^{cin}\mathbf{x}_{in,jm}^{cin}, \quad (1.123)$$

donde $\mathbf{x}_{in,jm}^{cin}$ corresponde al vector de posición relativa de dos átomos i y j de la nanocinta,

$$\mathbf{x}_{in,jm}^{cin} = \mathbf{x}_{jm}^{cin} - \mathbf{x}_{in}^{cin}, \quad (1.124)$$

ya que su base vectorial coincide con la cartesiana y, por tanto, su tensor métrico coincide con la matriz unidad ($\mathbf{G}^{cin} = \mathbf{I}$).

1.3.4. Mapeado del espacio de las nanocintas: coordenadas de los nanoanillos

Para finalizar con el conjunto de transformaciones de coordenadas debemos determinar las coordenadas de los átomos que componen los nanoanillos, dentro del modelo periódico. Para ello, como ya hemos comentado, nos serviremos de un mapeado del espacio vectorial paramétrico en el que se describen las coordenadas de los átomos que componen las nanocintas periódicas. Pero antes, debemos introducir breves nociones sobre las coordenadas circulares cilíndricas que se utilizarán en este mapeado.

En un sistema de coordenadas cilíndricas [76] las tres coordenadas curvilíneas pueden elegirse como (r, y, θ) . Las superficies determinadas por las coordenadas son:

1. Superficie del cilindro circular, tomando el eje $0y$ como el eje del cilindro,

$$r = (x^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} = \text{constante.} \quad (1.125)$$

2. Los semiplanos que acotados por el eje $0y$,

$$\theta = \arctan \frac{z}{x} = \text{constante.} \quad (1.126)$$

3. La familia de planos paralelos al plano xz del sistema cartesiano,

$$y = \text{constante.} \quad (1.127)$$

Los valores límites de las coordenadas cilíndricas son $0 \leq r < \infty$, $-\infty < y < \infty$ y $0 \leq \theta < 2\pi$. La coordenada θ es periódica, por lo que $\theta = 0$ y $\theta = 2\pi$ coinciden, causa por la que restringimos su dominio al primer periodo.

Invirtiendo las ecuaciones para r y θ , Ecuaciones 1.125 y 1.126, obtenemos las relaciones de transformación

$$\begin{aligned} x &= r \cos \theta \\ y &= y \\ z &= r \sin \theta. \end{aligned} \quad (1.128)$$

Como podemos observar, el eje $0y$ permanece invariante en ambos sistemas de coordenadas y únicamente se produce un *doblado* en los ejes $0x$ y $0z$. A partir de las Ecuaciones 1.128 podemos determinar los elementos diferenciales,

$$\begin{aligned} dx &= \cos \theta dr - r \sin \theta d\theta \\ dy &= dy \\ dz &= \sin \theta dr + r \cos \theta d\theta. \end{aligned} \quad (1.129)$$

El diferencial de la distancia entre dos puntos en un sistema cartesiano vendrá dado por,

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = dr^2 + dy^2 + r^2 d\theta^2 \quad (1.130)$$

donde hemos hecho uso de las Ecuaciones 1.129. Podemos concluir, por tanto, que el sistema de coordenadas cilíndricas también es un sistema ortogonal.

Supongamos un nanoanillo periódico descrito por un sistema cartesiano con origen en el centro del anillo y con el eje $0y$ coincidiendo con el eje del anillo. Las coordenadas del átomo i -ésimo de la celda unidad n -ésima vendrán dadas por:

$$\mathbf{x}_{in}^{an} = \begin{pmatrix} x_{in}^{an} \\ y_{in}^{an} \\ z_{in}^{an} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{in} \cos \theta_{in} \\ y_{in}^{an} \\ r_{in} \sin \theta_{in} \end{pmatrix}, \quad (1.131)$$

donde $(r_{in}, y_{in}^{an}, \theta_{in})$ son las coordenadas cilíndricas para el átomo i -ésimo de la celda unidad n -ésima. Las coordenadas para este mismo átomo en la nanocinta periódica precursora del nanoanillo se pueden deducir a partir de la Ecuación 1.122,

$$\mathbf{x}_{in}^{cin} = \begin{pmatrix} x_{in}^{cin} \\ y_{in}^{cin} \\ z_{in}^{cin} \end{pmatrix} = \mathbf{T} \mathbf{x}_{in}^{par} = \mathbf{T} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{x}_{in}. \quad (1.132)$$

Para concluir con las transformaciones que determinen las coordenadas finales del nanoanillo debemos proceder al mapeado del espacio vectorial de la nanocinta, con el fin de hacerlo corresponder con las coordenadas de la Ecuación 1.131. Empleando las coordenadas paramétricas definidas en la Ecuación 1.116, el mapeado vendrá dado por las transformaciones,

$$r_{in} = R + T z_{in}^{par} \quad (1.133)$$

$$y_{in}^{an} = W y_{in}^{par} \quad (1.134)$$

$$\theta_{in} = 2\pi x_{in}^{par} \quad (1.135)$$

donde R corresponde al radio interno del anillo. Supuesto que R cumple la Ecuación 1.82, tenemos una relación directa entre las variables L, W, T de la cinta precursora y el anillo, que nos permite interpretar el mapeado precedente como un mapeado de las coordenadas de la nanocinta:

$$r_{in} = \frac{L}{2\pi} + z_{in}^{cin} \quad (1.136)$$

$$y_{in}^{an} = y_{in}^{cin} \quad (1.137)$$

$$\theta_{in} = \frac{2\pi}{L} x_{in}^{cin}. \quad (1.138)$$

En este mapeado, la coordenada x_{in}^{cin} se ha *enrollado* y se corresponde con los ángulos θ_{in} del nanoanillo. A su vez, la coordenada z_{in}^{cin} se identifica con el *grosor radial* del anillo, comprendido entre los radios interno y externo del nanoanillo, mientras que la coordenada y_{in}^{cin} se corresponde con el eje del nanoanillo y constituye su *ancho axial*.

Finalmente, y haciendo uso de estas transformaciones, las coordenadas cartesianas del átomo i -ésimo de la celda unidad n -ésima del nanoanillo se describen mediante

$$\mathbf{x}_{in}^{an} = \begin{pmatrix} (\frac{L}{2\pi} + z_{in}^{cin}) \cos \frac{2\pi}{L} x_{in}^{cin} \\ y_{in}^{cin} \\ (\frac{L}{2\pi} + z_{in}^{cin}) \sin \frac{2\pi}{L} x_{in}^{cin} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\frac{L}{2\pi} + T z_{in}^{par}) \cos 2\pi x_{in}^{par} \\ W y_{in}^{par} \\ (\frac{L}{2\pi} + T z_{in}^{par}) \sin 2\pi x_{in}^{par} \end{pmatrix}. \quad (1.139)$$

A su vez, la distancia interatómica para la pareja de átomos i y j de las celdas n y m , respectivamente, se describe mediante

$$r_{in,jm}^2 = {}^t \mathbf{x}_{in,jm}^{an} \mathbf{x}_{in,jm}^{an}, \quad (1.140)$$

donde

$$\mathbf{x}_{in,jm}^{an} = \mathbf{x}_{jm}^{an} - \mathbf{x}_{in}^{an} \quad (1.141)$$

son las coordenadas relativas para los átomos considerados.

Con lo expuesto hasta el momento poseemos sendos sistemas cartesianos para expresar las coordenadas y las distancias interatómicas de los átomos que componen las nanocintas, \mathbf{x}_{in}^{cin} (Ecs. 1.132 y 1.123) y los que componen los nanoanillos, \mathbf{x}_{in}^{an} (Ecs. 1.139 y 1.140). Además, todas estas coordenadas y distancias vienen determinadas por el conjunto de variables L, W, T, r_1, r_2 y r_3 . Todas ellas poseen la misma interpretación física en ambas nanoestructuras. Asimismo, hemos separado estas dependencias en dos grupos de transformaciones. Por un lado, la transformación definida en la Ecuación 1.116, común a ambas nanoestructuras, y que sólo depende de las variables r_1, r_2, r_3 . Por otro, la transformación lineal de la Ecuación 1.132 para las nanocintas y la transformación no lineal de la Ecuación 1.139 para los nanoanillos, que relacionan las coordenadas de las nanocintas y los nanoanillos con las coordenadas en el sistema cartesiano paramétrico y donde ambas transformaciones dependen de las variables L, W, T .

No podemos concluir esta Subsección sin recordar que es posible realizar otros mapeados diferentes de las coordenadas paramétricas que nos conduzcan a otras nanoestructuras diferentes de los nanoanillos. Por tanto, la posibilidad de implementar otras nanoestructuras en el programa `cluster` con mapeados y geometrías arbitrarias es una vía que permanece abierta.

1.3.5. La SEP de las nanocintas y los nanoanillos

En esta Subsección vamos a presentar las expresiones para la SEP, su gradiente y su hessiano, que se obtienen con el modelo periódico para nanocintas y nanoanillos. Por tanto, surgirán paralelismos con las Subsecciones precedentes 1.2.2, 1.2.3 y 1.2.4. En lo que sigue, únicamente consideraremos los potenciales interiónicos definidos por la Ecuación 1.2.

Tal y como presentamos en la Subsección 1.2.2, la SEP puede describirse simplificada por la Ecuación 1.22, tal que $E(r_{11}, r_{12}, \dots, r_{(N_{tot}-1)N_{tot}})$ es una función escalar de $N_{tot}(N_{tot} - 1)/2$ variables.

Como se indicó en la Subsecciones 1.3.3 y 1.3.4, la distancia interatómica, tanto en nanocintas como nanoanillos periódicos, es función del conjunto de variables L, W, T, r_1, r_2 y r_3 , que definen las transformaciones de la celda

periódica. Además, también es función de las coordenadas cristalográficas de los átomos en las nanoestructuras, \mathbf{x}_{in} en la Ecuación 1.17, que aparecen en la definición de las coordenadas paramétricas (Ecuación 1.116). Por tanto, la distancia interatómica para dos átomos cualesquiera i y j es función de $r_{ij} \equiv r_{in,jm} = r_{ij}(L, W, T, r_1, r_2, r_3, u_{i1}, u_{i2}, u_{i3}, u_{j1}, u_{j2}, u_{j3}; l_{n1}, l_{n2}, l_{n3}, l_{m1}, l_{m2}, l_{m3})$, tal que las seis últimas variables toman valores definidos en el modelo periódico. De este modo, cualquier cambio en las variables que definen r_{ij} producirá el consecuente cambio en la SEP o energía de enlace de las nanocintas y los nanoanillos. Para obtener mínimos locales de la SEP debemos optimizar el conjunto de variables L, W, T, r_1, r_2, r_3 y (u_{k1}, u_{k2}, u_{k3}) para $k = 1, \dots, \mathcal{N}$, pudiendo fijarse alguna de las variables para simplificar la optimización. Si únicamente optimizamos parte o la totalidad de las variables L, W, T, r_1, r_2 y r_3 estaremos cambiando los parámetros de celda de la nanoestructura; si, además, optimizamos algunas de las variables del conjunto (u_{k1}, u_{k2}, u_{k3}) estaremos permitiendo que las posiciones atómicas dentro de la celda puedan variar, aunque de forma idéntica para todas las celdas que componen la nanoestructura periódica. La elección de optimizar unas u otras variables depende del tipo de mínimos que deseemos modelizar.

La derivada de la SEP respecto de una variable genérica η se describe mediante las Ecs. 1.27 y 1.28 obtenidas en la Subsección 1.2.3. Obtuvimos la distancia interatómica entre una pareja de átomos i y j de una nanoestructura periódica en un sistema cartesiano como

$$r_{ij}^2 = r_{in,jm}^2 = {}^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}, \quad (1.142)$$

donde el superíndice *nano* puede corresponder a *cin* o *an* (Ec. 1.123 en el caso de las nanocintas y Ec. 1.140 en el caso de los nanoanillos). Partiendo de la Ec. 1.142 es sencillo calcular la derivada parcial de la distancia interatómica respecto a la variable genérica η , que aparece en la Ec. 1.27:

$$2r_{ij} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \eta} = \frac{\partial {}^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano} + {}^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano} \frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \quad (1.143)$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \eta} = \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial {}^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}. \quad (1.144)$$

Insertando las Ecs. 1.28 y 1.144 en la Ec. 1.27 obtenemos

$$\frac{\partial E}{\partial \eta} = \sum_{i < j}^{N_{tot}} D_{ij}(r_{ij}) \frac{\partial {}^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}, \quad (1.145)$$

donde

$$D_{ij}(r_{ij}) = -\frac{q_i q_j}{r_{ij}^3} + \frac{V'_{ij}(r_{ij})}{r_{ij}}, \quad (1.146)$$

y el vector $\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta}$ se obtiene calculando la derivada respecto a la variable η para todos los elementos de $\mathbf{x}_{in,jm}^{nano}$,

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \\ \frac{\partial y_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \\ \frac{\partial z_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \end{pmatrix}. \quad (1.147)$$

En el caso más exhaustivo en el que optimicemos todas las variables de las que depende la distancia interatómica, el gradiente de la SEP será el vector de $6 + 3\mathcal{N}$ elementos, semejante al presentado en la Ec. 1.29 sin más que sustituir las variables $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ por (L, W, T, r_1, r_2, r_3) .

La derivada segunda de la SEP respecto de las variables genéricas η y τ se definió mediante la Ec. 1.56 de la Subsección 1.2.4. Para las nanocintas y los nanoanillos, $\frac{\partial^2 E_{ij}(r_{ij})}{\partial \eta \partial \tau}$ presenta la forma explícita:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{ij}(r_{in,jm})}{\partial \eta \partial \tau} &= \frac{\partial [D_{ij}(r_{ij}) \frac{\partial^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}]}{\partial \tau} \\ &= D'_{ij}(r_{ij}) \frac{\partial r_{ij}}{\partial \tau} \frac{\partial^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano} \\ &\quad + D_{ij}(r_{ij}) \left[\frac{\partial^{2t} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta \partial \tau} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano} + \frac{\partial^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \tau} \right]. \end{aligned} \quad (1.148)$$

La derivada $D'_{ij}(r_{ij})$ se obtiene de forma sencilla mediante la definición de $D_{ij}(r_{ij})$, Ec. 1.146, resultando

$$D'_{ij}(r_{ij}) = \frac{3q_i q_j}{r_{ij}^4} + \frac{V''_{ij}(r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{V'_{ij}(r_{ij})}{r_{ij}^2}, \quad (1.149)$$

donde $V'_{ij}(r_{ij})$ y $V''_{ij}(r_{ij})$ son las derivadas primera y segunda del potencial de corto rango para la pareja de átomos i y j . La forma analítica de $\frac{\partial r_{ij}}{\partial \tau}$ es análoga a la de la Ec. 1.144 sin más que sustituir la variable genérica η por la variable τ . Teniendo en cuenta estas últimas consideraciones, la expresión final para la Ec. 1.56 en nanocintas y nanoanillos vendrá dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta \partial \tau} &= \sum_{i < j}^{N_{tot}} \left\{ \frac{D'_{ij}(r_{ij})}{r_{ij}} \frac{\partial^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \tau} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano} \frac{\partial^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano} \right. \\ &\quad \left. + D_{ij}(r_{ij}) \left[\frac{\partial^{2t} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta \partial \tau} \mathbf{x}_{in,jm}^{nano} + \frac{\partial^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta} \frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \tau} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.150)$$

En el caso más exhaustivo en el que optimicemos todas las variables de las que dependen las distancias interatómicas, el hessiano de la SEP vendrá dado por una matriz $(6+3\mathcal{N}) \times (6+3\mathcal{N})$ análoga a la descrita mediante la Ecuación 1.66. Para obtener esta matriz basta sustituir las matrices \mathbf{J}_{aa} y $\mathbf{J}_{\alpha\alpha}$ por las matrices \mathbf{J}_{LL} y \mathbf{J}_{rr} . La matriz \mathbf{J}_{LL} se describe mediante una expresión análoga a la de la Ec. 1.67, sin más que sustituir los parámetros de red $\{a, b, c\}$ por las variables $\{L, W, T\}$. La matriz \mathbf{J}_{rr} vendrá definida por la Ec. 1.2.4 sin más que sustituir los parámetros de red $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ por las variables $\{r_1, r_2, r_3\}$. Con estos convenios es inmediato obtener las matrices \mathbf{J}_{Lr} y \mathbf{J}_{Lu} , análogas a las matrices $\mathbf{J}_{a\alpha}$ y \mathbf{J}_{au} determinadas mediante las Ecs. 1.2.4 y 1.70. Además, la matriz \mathbf{J}_{uu} coincide con la definida en la Ec. 1.72.

El modelo pseudoperiódico para nanoanillos y nanocintas ha sido implementado en el programa `cluster`. Para optimizar una de estas nanoestructuras basta introducir en un fichero de texto una serie de sentencias en las que se especifiquen, entre otros datos, los parámetros de red iniciales, la simetría espacial de la celda, las coordenadas internas, \mathbf{x}_i , del motivo, el número de celdas N_a, N_b, N_c en las direcciones de los ejes cristalográficos y las variables del conjunto $(L, W, T, r_1, r_2, r_3, u_{11}, u_{12}, u_{13}, \dots, u_{N1}, u_{N2}, u_{N3})$ que se desean optimizar. El programa, a su vez, es capaz de optimizar las estructuras deseadas, así como de realizar otras operaciones como, por ejemplo, calcular las energías de estructuras (optimizadas y sin optimizar), representar gráficamente las estructuras, recuperar los parámetros de celda de las estructuras optimizadas, etc... Esta versatilidad de operaciones permite obtener una amplia información en las simulaciones de nanoestructuras.

1.3.6. Implementación computacional

Para concretar de forma más exhaustiva la implementación del modelo periódico parece conveniente alcanzar expresiones específicas del gradiente y del hessiano de la SEP para las nanocintas y los nanoanillos. Para ello, es necesario determinar ecuaciones para el vector $\frac{\partial^t \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta}$, que aparece en las Ecs. 1.145 y 1.150 que determinan el gradiente y el hessiano de la SEP, así como para el vector $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{nano}}{\partial \eta \partial \tau}$ que también aparece en la Ec. 1.150. Además, estas ecuaciones estarán íntimamente relacionadas con los mapeados realizados para cada nanoestructura.

En la Ec. 1.116 se definen las coordenadas paramétricas, que serán punto de partida para los mapeados que definirán las coordenadas atómicas de las nanocintas, $\mathbf{x}_{in}^{cin} = \mathbf{T} \mathbf{x}_{in}^{par}$, y las de los nanoanillos, Ec. 1.139. Asimismo, también podrán ser punto de partida para la definición de las coordenadas de otras nanoestructuras periódicas, modificandose únicamente el mapeado

a realizar.

Como preámbulo es necesario aclarar la nomenclatura que se va a seguir en los Apartados posteriores. Las variables que determinan las geometrías accesibles de la SEP, como ya hemos argumentado, son (L, W, T, r_1, r_2, r_3) y $(u_{k1}, u_{k2}, u_{k3})_{k=1, \dots, \mathcal{N}}$, donde el primer conjunto está íntimamente relacionado con los parámetros de red y el segundo corresponde a las coordenadas internas de los átomos que componen la celda unidad (átomos equivalentes y no equivalentes). Por simplicidad, las variables (L, W, T) se denotarán por L_ξ con el subíndice ξ tomando los valores 1, 2 o 3 en correspondencia con las variables L , W o T . Asimismo, las variables (r_1, r_2, r_3) se denotarán por r_ξ , donde de nuevo el subíndice toma los valores 1, 2 o 3 para las variables r_1 , r_2 o r_3 , respectivamente. Por último, una coordenada interna de un átomo k -ésimo de la celda unidad se denotará por $u_{k\xi}$, donde $\xi = 1, 2, 3$ y k recorre a los \mathcal{N} átomos que componen dicha celda.

En la Apartado 1.3.6.1 analizaremos la implementación de las nanocintas, en las que las coordenadas atómicas se obtienen mediante un mapeado lineal de las coordenadas paramétricas. En el Apartado 1.3.6.2 haremos lo propio para los nanoanillos, teniendo en cuenta la complejidad adicional que presentan las coordenadas de sus átomos, al obtenerse por un mapeado no lineal de las coordenadas paramétricas. Por último, en el Apartado 1.3.6.3, analizaremos brevemente los algoritmos implementados en `cluster` para las nanocintas y los nanoanillos periódicos.

1.3.6.1. Implementación de las nanocintas

Tomemos como punto de partida la Ec. 1.116, que define las coordenadas paramétricas de los átomos de una nanoestructura periódica en función de las coordenadas cristalográficas, \mathbf{x}_{in} , de los mismos. Además, la matriz \mathbf{A}^{-1} se describe mediante la Ec. 1.121. Es inmediato concluir que las coordenadas paramétricas, \mathbf{x}_{in}^{par} , dependen directamente de las variables r_1, r_2, r_3 y de las coordenadas internas (u_{i1}, u_{i2}, u_{i3}) , es decir,

$$\mathbf{x}_{in}^{par} = \mathbf{A}^{-1}(r_1, r_2, r_3)\mathbf{x}_{in}(u_{i1}, u_{i2}, u_{i3}). \quad (1.151)$$

Esta dependencia presenta una ventaja adicional, al no aparecer términos de cruce para las variables. Dicho de otro modo, la dependencia de las variables r_ξ aparece exclusivamente en la matriz \mathbf{A}^{-1} , mientras que la dependencia de las coordenadas internas se encuentra en los vectores \mathbf{x}_{in} .

Para obtener las coordenadas atómicas finales para las nanocintas, \mathbf{x}_{in}^{cin} , debemos realizar el mapeado lineal:

$$\mathbf{x}_{in}^{cin} = \mathbf{T}\mathbf{x}_{in}^{par}, \quad (1.152)$$

donde la matriz \mathbf{T} viene descrita mediante la Ec. 1.111. Por tanto, las coordenadas \mathbf{x}_{in}^{cin} dependerán de las variables L, W, T , a través de la matriz \mathbf{T} , y de las coordenadas paramétricas, es decir,

$$\mathbf{x}_{in}^{cin} = \mathbf{x}_{in}^{cin}(L, W, T, \mathbf{x}_{in}^{par}) = \mathbf{T}(L, W, T) \mathbf{A}^{-1}(r_1, r_2, r_3) \mathbf{x}_{in}(u_{i1}, u_{i2}, u_{i3}). \quad (1.153)$$

De nuevo, la dependencia de las variables r_ξ, L_ξ y $u_{k\xi}$ aparece desacoplada en las matrices $\mathbf{A}^{-1}, \mathbf{T}$ y \mathbf{x}_{in} , respectivamente.

En primer lugar, comenzaremos determinando las expresiones para el vector $\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial \eta}$, donde η puede ser cualquiera de las variables que determinan las geometrías accesibles de la SEP. Haciendo uso de la Ec. 1.124 es inmediato demostrar que,

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial \eta} = \frac{\partial \mathbf{x}_{jm}^{cin}}{\partial \eta} - \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{cin}}{\partial \eta}. \quad (1.154)$$

Por tanto, el problema reside en encontrar expresiones analíticas para las derivadas de las coordenadas atómicas de la nanocinta. Estas derivadas pueden escribirse como:

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial L_\xi} = \frac{\partial}{\partial L_\xi} [\mathbf{T} \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{x}_{jm} - \mathbf{x}_{in})] = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial L_\xi} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{x}_{in,jm}, \quad (1.155)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial r_\xi} = \frac{\partial}{\partial r_\xi} [\mathbf{T} \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{x}_{jm} - \mathbf{x}_{in})] = \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\xi} \mathbf{x}_{in,jm}, \quad (1.156)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial u_{k\xi}} = \frac{\partial}{\partial u_{k\xi}} [\mathbf{T} \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{x}_{jm} - \mathbf{x}_{in})] = \mathbf{T} \mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k\xi}}, \quad (1.157)$$

donde $\mathbf{x}_{in,jm}$ se describe mediante la Ec. 1.19 y

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial L_\xi} = \begin{pmatrix} \delta_{\xi,1} & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{\xi,2} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{\xi,3} \end{pmatrix}, \quad (1.158)$$

$$\frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\xi} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta_{\xi,1}}{Na} & \frac{\delta_{\xi,2}}{Na} \\ 0 & 0 & \frac{\delta_{\xi,3}}{Nb} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.159)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k\xi}} = \frac{\partial \mathbf{x}_{jm}}{\partial u_{k\xi}} - \frac{\partial \mathbf{x}_{in}}{\partial u_{k\xi}} = (\delta_{k,j} - \delta_{k,i}) \begin{pmatrix} \delta_{\xi,1} \\ \delta_{\xi,2} \\ \delta_{\xi,3} \end{pmatrix}. \quad (1.160)$$

Para obtener los vectores transpuestos $\frac{\partial^t \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial \eta}$ basta con obtener las transpuestas de las Ecs. 1.155, 1.156 y 1.157 mediante el álgebra matricial ordinaria.

Finalmente, debemos obtener ecuaciones analíticas para,

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial \eta \partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\partial \mathbf{x}_{jm}^{cin}}{\partial \eta} - \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{cin}}{\partial \eta} \right) = \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{jm}^{cin}}{\partial \eta \partial \tau} - \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{cin}}{\partial \eta \partial \tau}. \quad (1.161)$$

Para ello, nos serviremos de las ecuaciones precedentes. Sin más, presentamos la batería de expresiones deseadas:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial L_\xi \partial L_\kappa} = \mathbf{0} \quad (1.162)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial r_\xi \partial r_\kappa} = \mathbf{0} \quad (1.163)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial u_{k\xi} \partial u_{l\kappa}} = \mathbf{0} \quad (1.164)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial L_\xi \partial r_\kappa} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial L_\xi} \frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\kappa} \mathbf{x}_{in,jm} \quad (1.165)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial L_\xi \partial u_{l\kappa}} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial L_\xi} \mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{l\kappa}} \quad (1.166)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial r_\xi \partial u_{l\kappa}} = \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\xi} \frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{l\kappa}}. \quad (1.167)$$

Las Ecs. 1.162, 1.163 y 1.164 son iguales al vector nulo debido a que las matrices $\frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial L_\xi \partial L_\kappa}$, $\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial r_\xi \partial r_\kappa}$ y $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}}{\partial u_{k\xi} \partial u_{l\kappa}}$ son nulas. Las derivadas segundas cruzadas, es decir, de la forma $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{cin}}{\partial \eta \partial \tau}$, deben cumplir el teorema de Bonnet, como consecuencia de los argumentos esgrimidos en la Subsección 1.2.4 a este respecto. Por ello, únicamente necesitamos las Ecs. 1.165, 1.166 y 1.167 para especificar todas las derivadas segundas cruzadas. Además, para obtener las derivadas segundas del vector transpuesto del vector de posición relativa de dos átomos cualesquiera de la nanocinta, i y j , basta con obtener las ecuaciones transpuestas a partir de las anteriores.

Como se puede observar, la independencia de los tres conjuntos de variables L_ξ , r_ξ t $u_{k\xi}$ se traduce en una enorme simplificación de las derivadas primeras y segundas de las coordenadas $\mathbf{x}_{in,jm}^{cin}$, en las que sólo intervienen las derivadas primeras de las matrices \mathbf{T} , \mathbf{A}^{-1} , así como las de los vectores $\mathbf{x}_{in,jm}$.

1.3.6.2. Implementación de los nanoanillos

Para obtener las coordenadas atómicas de los nanoanillos, \mathbf{x}_{in}^{an} , debemos realizar el mapeado descrito por la Ec. 1.139. Por tanto, las coordenadas \mathbf{x}_{in}^{an} dependerán de las variables L, W, T y de las coordenadas paramétricas, es decir,

$$\mathbf{x}_{in}^{an} = \mathbf{x}_{in}^{an}(L, W, T, \mathbf{x}_{in}^{par}) = \mathbf{x}_{in}^{an}(L, W, T, \mathbf{A}^{-1}(r_1, r_2, r_3)\mathbf{x}_{in}(u_{i1}, u_{i2}, u_{i3})). \quad (1.168)$$

Sin embargo, la dependencia es algo más compleja que en las nanocintas al tratarse de un mapeado no lineal.

En primer lugar, comenzaremos determinando las expresiones para el vector $\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{an}}{\partial \eta}$, donde η puede ser cualquiera de las variables que determinan las geometrías accesibles de la SEP. Haciendo uso de la Ec. 1.141 es inmediato demostrar que,

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in,jm}^{an}}{\partial \eta} = \frac{\partial \mathbf{x}_{jm}^{an}}{\partial \eta} - \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \eta}. \quad (1.169)$$

Así, basta con obtener las derivadas de la posición de un único átomo. Cuando $\eta = L_\xi$ con $\xi = 1, 2, 3$,

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial (L, W, T)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\pi} \cos 2\pi x_{in}^{par} & 0 & z_{in}^{par} \cos 2\pi x_{in}^{par} \\ 0 & y_{in}^{par} & 0 \\ \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi x_{in}^{par} & 0 & z_{in}^{par} \sin 2\pi x_{in}^{par} \end{pmatrix} \quad (1.170)$$

es el jacobiano de \mathbf{x}_{in}^{an} con respecto a las variables L, W, T . Para determinar las ecuaciones de $\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \eta}$ cuando $\eta = r_\xi$ con $\xi = 1, 2, 3$, así como otras ecuaciones posteriores, debemos obtener el jacobiano:

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}} = \begin{pmatrix} -(L + 2\pi T z_{in}^{par}) \sin 2\pi x_{in}^{par} & 0 & T \cos 2\pi x_{in}^{par} \\ 0 & W & 0 \\ (L + 2\pi T z_{in}^{par}) \cos 2\pi x_{in}^{par} & 0 & T \sin 2\pi x_{in}^{par} \end{pmatrix}. \quad (1.171)$$

Las columnas del jacobiano anterior se obtienen derivando la Ec. 1.139 con respecto a las coordenadas paramétricas del átomo i -ésimo de la celda n -ésima. Además, necesitamos las expresiones para las derivadas de las coordenadas paramétricas respecto de la variable r_ξ ,

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}{\partial r_\xi} = \frac{\partial}{\partial r_\xi} [\mathbf{A}^{-1}(r_1, r_2, r_3)\mathbf{x}_{in}(u_{i1}, u_{i2}, u_{i3})] = \frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\xi} \mathbf{x}_{in} \quad (1.172)$$

que se obtienen a partir de la Ec. 1.159. La derivada $\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial r_\xi}$ se puede calcular utilizando la regla de la cadena,

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial r_\xi} = \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}} \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}{\partial r_\xi} = \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}} \frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\xi} \mathbf{x}_{in}. \quad (1.173)$$

Dado que $\frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\xi}$ es una matriz triangular superior con los elementos diagonales nulos, la Ec. 1.173 sólo involucra derivadas de \mathbf{x}_{in}^{an} con respecto a x_{in}^{par} e y_{in}^{par} . Por último, para determinar las ecuaciones de $\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \eta}$ cuando $\eta = u_{k\xi}$, con $\xi = 1, 2, 3$, debemos utilizar las Ec. 1.171, así como las expresiones para las derivadas de las coordenadas paramétricas respecto de la variable genérica $u_{k\xi}$. Estas últimas vendrán dadas por,

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}{\partial u_{k\xi}} = \mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{x}_{in}}{\partial u_{k\xi}} = \delta_{ki} \mathbf{A}^{-1} \begin{pmatrix} \delta_{\xi,1} \\ \delta_{\xi,2} \\ \delta_{\xi,3} \end{pmatrix}, \quad (1.174)$$

análoga a la Ec. 1.157. En términos del jacobiano,

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial (u_{k1}, u_{k2}, u_{k3})} = \delta_{ki} \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}} \mathbf{A}^{-1}, \quad (1.175)$$

donde el último término es independiente del átomo i -ésimo, así como de la celda n -ésima considerada.

Finalmente, debemos obtener ecuaciones analíticas para,

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in,jm}^{an}}{\partial \eta \partial \tau} = \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{jm}^{an}}{\partial \eta \partial \tau} - \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \eta \partial \tau}. \quad (1.176)$$

Para ello nos serviremos de las ecuaciones precedentes. Análogamente a lo comentado en el Apartado precedente, el cumplimiento del teorema de Bonnet reduce significativamente las derivadas segundas cruzadas que es necesario calcular. Sin embargo, a diferencia de las nanocintas, la obtención de las expresiones deseadas es más laboriosa. Por ello, parece prudente ir comentándolas de una forma más exhaustiva.

Comencemos por las ecuaciones para $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \eta \partial \tau}$, donde η y τ son variables pertenecientes al conjunto (L, W, T) . Este término será nulo,

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi \partial L_\kappa} = \mathbf{0}, \quad (1.177)$$

ya que el jacobiano $\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial (L,W,T)}$ (Ecuación 1.170) no contiene las variables L , W y T . A continuación, procedemos a evaluar las ecuaciones para $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \eta \partial \tau}$, donde η son variables pertenecientes al conjunto (L, W, T) y τ son variables pertenecientes al conjunto (r_1, r_2, r_3) . Para estos casos,

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi \partial r_\kappa} = \frac{\partial}{\partial L_\xi} \left(\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}} \frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\kappa} \mathbf{x}_{in} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial L_\xi} \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}} \right) \frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\kappa} \mathbf{x}_{in}, \quad (1.178)$$

donde hemos utilizado la Ecuación 1.173. Asimismo, la matriz $\frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\kappa}$ viene dada por la Ecuación 1.159. Las matrices $\frac{\partial}{\partial L_\xi} \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}$ pueden obtenerse a partir de la Ecuación 1.171,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L \partial \mathbf{x}_{in}^{par}} &= \begin{pmatrix} -\operatorname{sen} 2\pi x_{in}^{par} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \cos 2\pi x_{in}^{par} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial W \partial \mathbf{x}_{in}^{par}} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial T \partial \mathbf{x}_{in}^{par}} &= \begin{pmatrix} -2\pi z_{in}^{par} \operatorname{sen} 2\pi x_{in}^{par} & 0 & \cos 2\pi x_{in}^{par} \\ 0 & 0 & 0 \\ 2\pi z_{in}^{par} \cos 2\pi x_{in}^{par} & 0 & \operatorname{sen} 2\pi x_{in}^{par} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.179)$$

Dado el número de elementos nulos en $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi \partial \mathbf{x}_{in}^{par}}$ y $\frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial r_\kappa}$, sólo 9 de las 27 derivadas de $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi \partial r_\kappa}$ son no nulas. Para terminar con este bloque de ecuaciones en las que la variable genérica η , al menos, pertenece al conjunto (L, W, T) debemos evaluar las expresiones para,

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi \partial u_{l\kappa}} = \left(\frac{\partial}{\partial L_\xi} \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}} \right) \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}{\partial u_{l\kappa}}. \quad (1.180)$$

Ambos elementos han sido definidos en las Ecs. 1.174 y 1.179, por lo que pueden construirse por simple multiplicación. De este modo,

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi \partial u_{l\kappa}} = \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi \partial \mathbf{x}_{in}^{par}} \delta_{l,i} \mathbf{A}^{-1} \begin{pmatrix} \delta_{\kappa,1} \\ \delta_{\kappa,2} \\ \delta_{\kappa,3} \end{pmatrix}. \quad (1.181)$$

Continuemos evaluando las ecuaciones para $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial r_\xi \partial r_\kappa}$. De los tres elementos a la derecha de la Ec. 1.173, sólo $\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}$ depende de los r_ξ , a través de la dependencia de \mathbf{x}_{in}^{par} con estas variables. Para evaluarlo utilizamos la regla de la cadena,

$$\frac{\partial^2 (\mathbf{x}_{in}^{an})_\lambda}{\partial r_\xi \partial (\mathbf{x}_{in}^{par})_\nu} = \sum_\mu \frac{\partial^2 (\mathbf{x}_{in}^{an})_\lambda}{\partial (\mathbf{x}_{in}^{par})_\mu \partial (\mathbf{x}_{in}^{par})_\nu} \left(\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}{\partial r_\xi} \right)_\mu. \quad (1.182)$$

Por tanto, necesitamos el tensor de rango 3 $\frac{\partial^2 (\mathbf{x}_{in}^{an})_\lambda}{\partial (\mathbf{x}_{in}^{par})_\mu \partial (\mathbf{x}_{in}^{par})_\nu}$. Afortunadamente, únicamente son no nulos los vectores:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial (\mathbf{x}_{in}^{par})^2} = -2\pi(L + 2\pi T z_{in}^{par}) \begin{pmatrix} \cos 2\pi x_{in}^{par} \\ 0 \\ \operatorname{sen} 2\pi x_{in}^{par} \end{pmatrix} \quad (1.183)$$

y

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial x_{in}^{par} \partial z_{in}^{par}} = \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial z_{in}^{par} \partial x_{in}^{par}} = 2\pi T \begin{pmatrix} -\text{sen } 2\pi x_{in}^{par} \\ 0 \\ \text{cos } 2\pi x_{in}^{par} \end{pmatrix}, \quad (1.184)$$

por lo que, tras reducirlo dos veces empleando la Ec. 1.172 y su análoga intercambiando la variable ξ por la variable κ , en los que el elemento $\frac{\partial z_{in}^{par}}{\partial r_\xi} = 0 \forall \xi$, sólo sobrevive el término

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial r_\xi \partial r_\kappa} = \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial (x_{in}^{par})^2} \frac{\partial x_{in}^{par}}{\partial r_\xi} \frac{\partial x_{in}^{par}}{\partial r_\kappa}. \quad (1.185)$$

Para culminar con el bloque de ecuaciones que contienen la variable η del conjunto (r_1, r_2, r_3) , evaluamos las ecuaciones para $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial r_\xi \partial u_{l\kappa}}$. Su forma analítica vendrá dada por,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial r_\xi \partial u_{l\kappa}} &= \left(\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial (x_{in}^{par})^2} \frac{\partial x_{in}^{par}}{\partial u_{l\kappa}} + \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial x_{in}^{par} \partial z_{in}^{par}} \frac{\partial z_{in}^{par}}{\partial u_{l\kappa}} \right) \frac{\partial x_{in}^{par}}{\partial r_\xi} \\ &+ \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}{\partial x_{in}^{par}} \frac{\partial^2 x_{in}^{par}}{\partial r_\xi \partial u_{l\kappa}} + \frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}{\partial y_{in}^{par}} \frac{\partial^2 y_{in}^{par}}{\partial r_\xi \partial u_{l\kappa}}. \end{aligned} \quad (1.186)$$

Todos los elementos de la ecuación anterior los hemos evaluado anteriormente, excepto los escalares $\frac{\partial^2 x_{in}^{par}}{\partial r_\xi \partial u_{l\kappa}}$ y $\frac{\partial^2 y_{in}^{par}}{\partial r_\xi \partial u_{l\kappa}}$, que se obtienen a partir de la Ecuación 1.174 y vendrán dados por,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 x_{in}^{par}}{\partial r_\xi \partial u_{l\kappa}} &= \delta_{l,i} \frac{1}{N_a} \left(\delta_{\xi,1} \delta_{\kappa,2} + \delta_{\xi,2} \delta_{\kappa,3} \right) \\ \frac{\partial^2 y_{in}^{par}}{\partial r_\xi \partial u_{l\kappa}} &= \delta_{l,i} \frac{1}{N_b} \delta_{\xi,3} \delta_{\kappa,3} \end{aligned} \quad (1.187)$$

Concluyamos obteniendo las ecuaciones para $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial u_{k\xi} \partial u_{l\kappa}}$. Este caso puede evaluarse una vez más utilizando la regla de la cadena,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial u_{k\xi} \partial u_{l\kappa}} &= \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial (x_{in}^{par})^2} \frac{\partial x_{in}^{par}}{\partial u_{k\xi}} \frac{\partial x_{in}^{par}}{\partial u_{l\kappa}} \\ &+ \frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial x_{in}^{par} \partial z_{in}^{par}} \left(\frac{\partial x_{in}^{par}}{\partial u_{k\xi}} \frac{\partial z_{in}^{par}}{\partial u_{l,\kappa}} + \frac{\partial z_{in}^{par}}{\partial u_{k\xi}} \frac{\partial x_{in}^{par}}{\partial u_{l\kappa}} \right). \end{aligned} \quad (1.188)$$

Es importante observar que, para la implementación de otras nanoestructuras, únicamente sería necesario modificar la función de mapeado,

$$\mathbf{x}_{in}^{an} = \mathbf{x}_{in}^{an}(L, W, T, \mathbf{x}_{in}^{par})$$

y sus derivadas, $\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi}$, $\frac{\partial \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par}}$, $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi \partial L_\kappa}$, $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial L_\xi \partial \mathbf{x}_{in}^{par}}$ y $\frac{\partial^2 \mathbf{x}_{in}^{an}}{\partial \mathbf{x}_{in}^{par} \partial \mathbf{x}_{in}^{par}}$, siendo el resto de las expresiones comunes para cualquier nanoestructura descrita como un cluster pseudoperiódico.

1.3.6.3. Algoritmos implementados en el modelo periódico

En los Apartados precedentes hemos encontrado expresiones analíticas que nos permiten evaluar el gradiente y el hessiano de la SEP para las nanocintas y los nanoanillos. Así, los algoritmos que se diseñen para la implementación computacional contendrán implícitamente estas expresiones, aunque para cada caso concreto puedan proponerse simplificaciones adicionales. En este Apartado trataremos sobre las generalidades de los algoritmos implementados para el cálculo de la energía, el gradiente y el hessiano de la SEP dentro del modelo pseudoperiódico en el programa `cluster`. Además de estos, se ha diseñado toda una batería de rutinas auxiliares para acoplar el modelo a las características del programa. Así, por ejemplo, se han diseñado rutinas que inicializan las variables (L, W, T, r_1, r_2, r_3) a partir de los parámetros de red y que especifican las variables a optimizar para alcanzar los mínimos locales de la SEP, rutinas que devuelven los parámetros de red a partir de las variables optimizadas (L, W, T, r_1, r_2, r_3) , así como rutinas que permiten dibujar las estructuras correspondientes a estos mínimos locales.

Respecto a las rutinas principales de evaluación de la energía, el gradiente y el hessiano, todas ellas presentan un algoritmo común y han sido diseñadas de forma jerarquizada. Así, la rutina del hessiano contiene los elementos que permiten obtener la energía y el gradiente y únicamente se diferencia de las rutinas que sólo calculan el gradiente en que también se han añadido elementos para el cálculo del hessiano. Además, dicho algoritmo debe de cumplir con una premisa fundamental: deben de poder evaluarse nanoestructuras con un número elevado de átomos constituyentes.

Una nanoestructura periódica está constituida por un número finito de celdas unidad dispuestas en las tres direcciones del espacio, previo mapeado del mismo. Cada celda contiene un total de \mathcal{N} átomos o iones que se dispondrán acordes con la simetría de la misma. En conjunto, la nanoestructura está compuesta por N_{tot} átomos dispuestos en $N_a N_b N_c$ celdas. Para evaluar la energía, el gradiente y el hessiano debemos de evaluar todas las contribuciones a estos términos que introducen las posibles parejas de átomos. Por tanto, nuestros algoritmos deben computar las contribuciones de las parejas de átomos que se pueden formar en la nanoestructura. Para ello, se utilizan bucles anidados que recorren por pares todas las celdas que componen la nanoestructura, de tal modo que en cada ciclo de los bucles se determinan dos celdas, que pueden ser distintas o idénticas, dependiendo de cada caso concreto. A su vez, en otros dos conjuntos de bucles anidados se evalúan las posibles parejas de átomos que se pueden formar con las celdas seleccionadas. Por un lado, uno de los bucles anidados recorre parejas de átomos que presentan coordenadas internas diferentes. Por otro lado, el bucle anidado

Figura 1.2: Pseudocódigo del algoritmo implementado en el modelo periódico para el cálculo de la SEP, su gradiente y su hessiano.

```

inicializar  $E, \nabla E, \mathbf{J}$  para  $n$  en celdas
  para  $m$  en celdas
    para  $j = 2, \mathcal{N} - 1$ 
      para  $i = 1, j - 1$ 
        evaluación contribuciones a  $E, \nabla E, \mathbf{J}$  debidas a  $\mathbf{x}_{in,jm}^{nano}$ 
      fin-para
    fin-para
  si  $n < m$ 
    para  $i = 1, \mathcal{N}$ 
      evaluación contribuciones a  $E, \nabla E, \mathbf{J}$  debidas a  $\mathbf{x}_{in,im}^{nano}$ 
    fin-para
  fin-si
fin-para
fin-para

```

restante recorre las parejas de átomos con coordenadas internas idénticas. Notar que cuando las dos celdas coinciden estamos computando autointeracciones atómicas intracelda ficticias para las cuales este último bucle no debe correrse, mientras que cuando sucede lo contrario estamos computando las interacciones intercelda. La ventaja principal de este tipo de algoritmos es que no necesitan almacenar las contribuciones de par, ya que se van sumando directamente para cada ciclo de los bucles, lo que les permite, en principio, tratar nanoestructuras de cualquier tamaño sin restricciones de memoria. El algoritmo se presenta en forma de pseudocódigo en la Fig. 1.2.

1.3.7. Inclusión del modelo periódico para nanocintas y nanoanillos en el programa cluster

Al programa original `cluster` se ha incorporado un nuevo módulo para la optimización de la SEP de nanoestructuras periódicas, en particular, de nanocintas y nanoanillos. El objetivo de la presente Subsección es describir las características principales de este módulo, que será empleado en la Sección 1.5 para el estudio de nanocintas y nanoanillos periódicos de AlN. Además, dividiremos el módulo en diferentes bloques de rutinas según sus funciones.

El primer bloque, que denominaremos *bloque principal*, está compuesto por las rutinas `nanodrv` y `nanoopt`. Para optimizar las nanoestructuras pe-

riódicas debemos utilizar el intérprete `nanodrv`, que se invoca en el fichero de entrada mediante las órdenes que se describen en el Apéndice A. A su vez, la rutina `nanodrv` es invocada por el intérprete principal `shellqlus`. Cuando se ha especificado en el intérprete `nanodrv` que se lleve a cabo una optimización o un cálculo puntual de la SEP, entonces se invoca al intérprete `nanoopt`. Aunque pudiera haberse incluido perfectamente en `nanodrv`, por cuestiones de modulación y compatibilidad del programa, se ha preferido generar una rutina independiente. En la rutina `nanoopt` se lleva a cabo la optimización utilizando uno de entre los diversos métodos de optimización implementados en `cluster`, el cual debe haberse especificado previamente en el fichero de entrada.

El segundo bloque, que denominaremos *bloque para la obtención de las energías, gradientes y hessianos de las nanoestructuras*, está compuesto por las rutinas: `nanobener`, `nanobenerg`, `nanobenergh`, `nanorener`, `nanorenerg` y `nanorenergh`. En este bloque se evalúa la energía, el gradiente y el hessiano de una nanocinta o nanoanillo periódico. Como se indicó en el Apartado 1.3.6.3, las rutinas que determinan la energía, el gradiente y el hessiano presentan un algoritmo común y han sido diseñadas de forma jerarquizada. Para la obtención de la energía de nanocintas y nanoanillos periódicos se han diseñado las rutinas `nanobener` y `nanorener`, respectivamente. Para la calcular la energía y el gradiente de nanocintas y nanoanillos periódicos en una geometría particular se han diseñado las rutinas `nanobenerg` y `nanorenerg`, respectivamente. Para la obtención de la energía, el gradiente y el hessiano de nanocintas y nanoanillos periódicos en una configuración dada, se han diseñado las subrutinas `nanobenergh` y `nanorenergh`.

El tercer bloque, que denominaremos *bloque de rutinas auxiliares*, está compuesto por las rutinas: `nanoinic`, `nanownpop`, `nanorecpop`, `nanowrecell` y `nanorecell`. Estas rutinas sirven como apoyo de las rutinas precedentes, pero son imprescindibles para completar el módulo de las rutinas asociadas a las nanocintas y los nanoanillos periódicos. La rutina `nanoinic` inicializa los valores de las variables (L, W, T, r_1, r_2, r_3) asociadas a las nanoestructuras periódicas, para unos valores específicos de los parámetros (N_a, N_b, N_c) . Las rutinas que calculan la energía, gradiente y hessiano de las nanoestructuras periódicas necesitan que se haya especificado con anterioridad cuáles son las variables que se permite optimizar para la SEP. Para ello, en primer lugar debe generarse un vector que contenga los parámetros optimizables de la SEP para las nanoestructuras periódicas, que denotamos por **popn**. En el intérprete `nanoopt` se invoca a las rutinas `nanownpop` o `nanorecpop`, en función de si tenemos coordenadas internas restringidas definidas o si no tenemos coordenadas internas restringidas, respectivamente. A su vez, estas rutinas generan el vector **popn** que será utilizado por los optimizadores y las rutinas

que calculan la energía, el gradiente y el hessiano de las nanoestructuras. Las rutinas `nanobener`, `nanorener`, `nanobenerg`, `nanorenerg`, `nanobenergh` y `nanorenergh` necesitan recuperar los parámetros optimizables de la SEP antes de iniciar el cálculo de la energía, el gradiente y el hessiano, en cada caso. Para ello, necesitan extraer los valores almacenados en el vector `popn` e interpretar de qué variables se trata. Con esta finalidad se han diseñado las rutinas `nanowrecell` y `nanorecell`, que recuperan, a partir del vector `popn`, las variables optimizables de la SEP en los casos en que se definan y no se definan coordenadas internas restringidas, respectivamente.

El último bloque, que denominaremos *bloque de rutinas complementarias*, está compuesto por las rutinas `nanoparmcell` y `nanoxm`. Una vez hemos realizado una optimización de la SEP, podemos estar interesados en recuperar los parámetros de red a partir de los valores obtenidos para las variables (L , W , T , r_1 , r_2 , r_3). Como se comentó en la Subsección 1.3.3, la relación entre los parámetros de red y las variables (L , W , T , r_1 , r_2 , r_3) se traduce en un conjunto de ecuaciones no lineales. En la rutina `nanoparmcell` se recuperan los parámetros de red, a partir de unos valores específicos de (L , W , T , r_1 , r_2 , r_3). Una vez optimizada una nanoestructura periódica, sules ser necesario poder visualizar la geometría obtenida. Para ello, el programa `Xmakemol` es una herramienta adecuada, ya que permite visualizar estructuras a partir de ficheros de texto donde se incluyan las coordenadas de los átomos constituyentes. Necesitamos, no obstante, una rutina que sea capaz de transcribir las coordenadas cristalográficas de todos los átomos de la nanocinta o el nanorillo a un fichero que presente el formato necesario para poder ser utilizado por `Xmakemol`. Esta rutina, que también se ha incluido en `cluster`, recibe el nombre de `nanoxm`.

1.4. Simulación de nanocristales de AlN

De las fases cristalinas que presenta el AlN estamos interesados principalmente en dos de ellas, conocidas como fases B4 y B1. La fase cristalina más estable para el AlN a temperatura ambiente se conoce como B4 y presenta una estructura tipo Würtzita. Por su parte, la fase B1, que aparece a altas presiones, presenta una estructura tipo NaCl.

Podemos utilizar los potenciales interatómicos *ab initio* del AlN, descritos en la Sección 1.1, para simular los cristales ideales en las fases B4 y B1. Para la fase B4, que pertenece al grupo espacial cristalográfico $P6_3mc$, los parámetros de red para la celda unidad hexagonal son:

$$a = b = 5.6816 a_0$$

$$\begin{aligned} c &= 8.8307 a_0 \\ \alpha = \beta &= 90^\circ \\ \gamma &= 120^\circ. \end{aligned}$$

El motivo presenta las coordenadas internas $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0)$ y $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} z_N)$ correspondientes a los iones de Al y N, respectivamente. La coordenada z del átomo N toma el valor de $z_N = 0.1098 a_0$, similar al valor experimental $z_N = 0.1128 a_0$. La estructura cristalina de la fase B4 puede describirse esquemáticamente como un conjunto de planos compuestos por los iones de N y Al tetraédricamente coordinados, de tal modo que cada plano contiene únicamente una clase de iones. Estos planos se apilan de forma alternada a lo largo del eje $0c$. Por tanto, la carga de los iones genera la superficie polar positiva $(0 0 1)$ para los planos de Al y la superficie polar negativa $(0 0 \bar{1})$ para los planos de N. Para la fase B1, descrita mediante la celda convencional cúbica del grupo espacial cristalográfico $Fm\bar{3}m$, los parámetros de red optimizados son:

$$\begin{aligned} a = b = c &= 7.3471 a_0 \\ \alpha = \beta = \gamma &= 90^\circ. \end{aligned}$$

El motivo presenta las coordenadas internas $(0 0 0)$ y $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ correspondientes a los iones de Al y N, respectivamente.

Las síntesis experimentales de la inmensa mayoría de nanoestructuras se llevan a cabo en condiciones de control cinético, como se ha mencionado anteriormente. Esto significa, de manera simplificada, que las geometrías de estas nanoestructuras corresponden a mínimos locales de la SEP. Por tanto, en la simulación de los nanocristales de AlN debemos de utilizar los denominados *métodos de optimización local*.¹²

Para simular computacionalmente cualquier nanoestructura debe partirse de una geometría inicial, generalmente lo más semejante posible a la geometría del mínimo deseado. La geometría inicial se optimizará empleando diversos algoritmos de minimización de funciones multidimensionales [70]. Una vez la optimización haya concluido sin ningún tipo de contratiempo, lo que no es seguro ya que no existe ningún algoritmo que garantice inexorablemente la consecución de un mínimo, habremos obtenido la geometría y demás propiedades de la nanoestructura asociada al mismo.

Afirmar que una nanoestructura pertenece a una fase concreta es tanto como exigir que las estructuras optimizadas presenten celdas unidad equivalentes entre sí, con los mismos parámetros de red y las mismas coordenadas internas para su motivo. Sin embargo, podemos relajar nuestro lenguaje y

¹²Discutiremos con mayor detalle los métodos de optimización local en la Sección 1.5.1.

esgrimir que una nanoestructura periódica pertenece a una fase tipo B4 (o B1) si la variación que sufre en las magnitudes anteriores no es cuantitativamente grande. Incluso podríamos atribuir tales variaciones a las diferencias que existen entre el cristal ideal y las diversas nanoestructuras periódicas. Sirva como ejemplo el que un cristal ideal (infinito) no presente los efectos frontera existentes en las nanoestructuras como consecuencia de sus dimensiones finitas. Además, en el límite del cristal ideal ($N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$, $N_c \rightarrow \infty$) los valores para los parámetros de red y las coordenadas del motivo deben coincidir con los que presentan las fases consideradas del cristal ideal. Asimismo, otras magnitudes, como la energía, que son dependientes de estas variables, también deben tender a los valores asumidos por el cristal ideal.

La definición de los parámetros optimizables de la SEP es imprescindible para determinar los mínimos locales periódicos accesibles de la hipersuperficie. La simetría que tendrá la celda unidad optimizada que compone las nanoestructuras esta íntimamente relacionada con las magnitudes de las variables ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, u_{11}, u_{12}, u_{13}, \dots, u_{N1}, u_{N2}, u_{N3}$) para esos mínimos. Como nuestro interés radica en generar nanoestructuras periódicas con estructuras tipo-NaCl (B1) y tipo-Würtzita (B4), debemos cuidar la elección de variables optimizables para poder preservar la simetría inicial en la medida de lo posible.

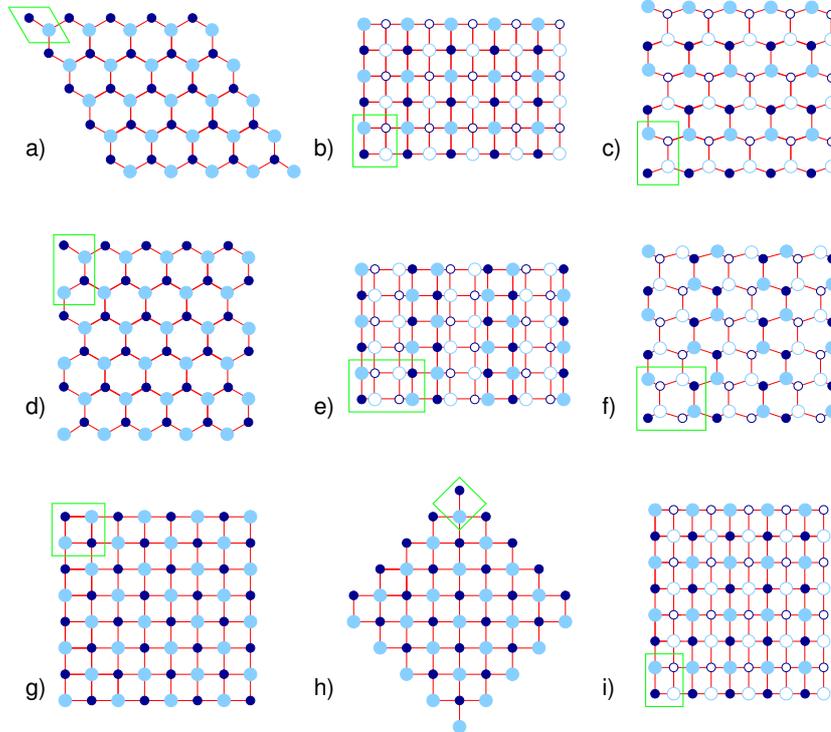
En la Subsección 1.4.1 se presentan minimizaciones limitadas para seleccionar las celdas unidad representantes de los nanocristales de AlN en las fases B4 y B1. A continuación, estudiaremos las ecuaciones de estado para los nanocristales anteriores en la Subsección 1.4.2, además de discutir el comportamiento de algunas propiedades con el incremento de la presión. Finalmente, en la Subsección 1.4.3 discutiremos las transiciones de fase $B4 \rightleftharpoons B1$ de los nanocristales. Todos los resultados presentados a lo largo de esta Sección han sido discutidos previamente en la Ref. [77].

1.4.1. Minimización limitada de los nanocristales de AlN

En la Subsección 1.2.5 se introdujeron las minimizaciones limitadas con el fin de obtener las funciones de Gibbs $\bar{G}_\phi(N, p)$ para una fase cristalina ϕ de un nanocristal con N unidades fórmula y sometido a una presión p . En esta Subsección concretaremos dicho procedimiento para nanocristales de AlN en las fases B4 y B1, sometidos a una presión estática nula.

Comencemos seleccionando las celdas que se emplearán en las simulaciones de nanocristales de AlN para las fases B4 y B1 (Figura 1.3). Una elección natural para la fase B4 consiste en escoger la celda unitaria hexagonal, que

Figura 1.3: Proyecciones bidimensionales de nanocristales de AlN. Estos nanocristales vienen determinados por la elección de la celda unidad. Los círculos de colores representan a los átomos de Al y N, mientras que los círculos no coloreados representan átomos que se encuentran detrás del plano de proyección. El vector de repetición $\mathbf{N} = (N_a, N_b, N_c)$ de los nanocristales presenta los valores (5, 5, 3) para **B4h** y **B4hf**, (3, 5, 3) para **B4o** y **B4of**, (4, 4, 4) para **B1c**, y (5, 5, 4) para **B1t**. Las diferentes vistas corresponden a las siguientes caras de los nanocristales: a) cara (0 0 1) de los nanocristales **B4h** y **B4hf**; b) cara (1 0 0) = (0 1 0) del nanocristal **B4h** y cara (1 0 0) del nanocristal **B4o**; c) cara (1 0 0) = (0 1 0) del nanocristal **B4hf** y cara (1 0 0) del nanocristal **B4of**; d) cara (0 0 1) de los nanocristales **B4o** y **B4of**; e) cara (0 1 0) del nanocristal **B4o**, correspondiente a la cara (2 1 0) de las estructuras B_k ; f) cara (0 1 0) del nanocristal **B4of**, correspondiente a la cara (2 1 0) de las estructuras B_4 ; g) cara (1 0 0) = (0 1 0) = (0 0 1) del nanocristal **B1c**; h) cara (0 0 1) del nanocristal **B1t**; i) cara (1 0 0) = (0 1 0) del nanocristal **B1t**, correspondiente a la cara (1 1 0) de las estructuras B_1 . Las proyecciones de las celdas unidad también son presentadas (celdas de color verde). Notar cómo los nanocristales **B4h** y **B4o** son representados con el valor óptimo del parámetro $z_N = 0$ en las simulaciones (ver los comentarios que a este respecto se realizan en el texto).

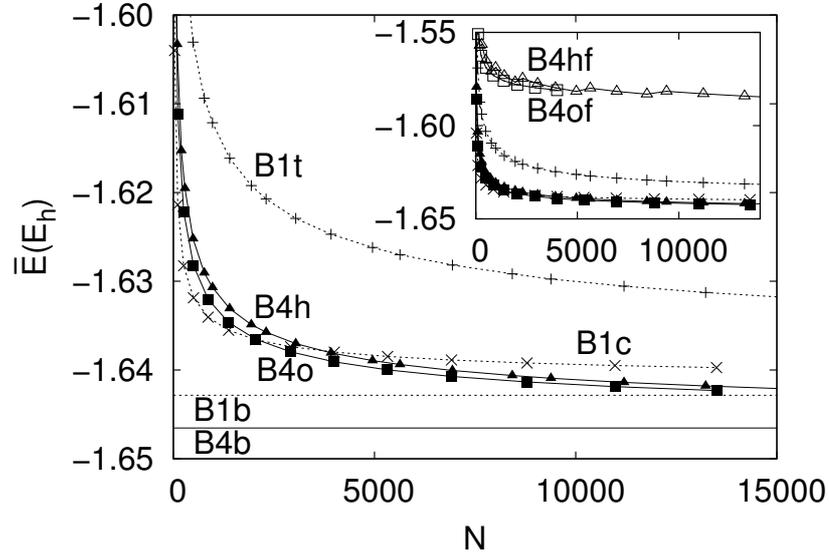


denotaremos como **B4h** y presenta dos unidades fórmula por celda ($Z = 2$). En nuestras simulaciones restringiremos el vector de configuración para que la celda siga perteneciendo al sistema cristalino hexagonal, fijando los ángulos y variando los parámetros de red a y c , mientras se exige el cumplimiento de la condición $b = a$. Las celdas B4h permiten optimizar la coordenada interna z_N , que desplaza los átomos de N a lo largo del eje $0c$. Definiremos las celdas **B4hf** de manera idéntica a las celdas B4h, pero en cuyas simulaciones también se fijará el parámetro z_N , igualándolo al obtenido para el cristal periódico mediante los potenciales de interacción. Una elección alternativa se obtiene al seleccionar una celda convencional ortorrómbica, que denotaremos como **B4o** y aparece como la unidad de repetición para algunas nanoestructuras con fases tipo B4, como las nanocintas y nanoanillos de ZnO [47]. Esta celda presenta $Z = 4$ unidades fórmula y se genera mediante una transformación de la celda hexagonal, donde se obtienen los nuevos ejes $2\vec{a} + \vec{b}$, \vec{b} y \vec{c} de longitudes $\sqrt{3}a$, a y $c \sim \sqrt{2}a$. En nuestras optimizaciones tomamos como variables de la SEP la coordenada interna z_N y las longitudes de sus tres ejes, tal que la celda pertenezca al sistema ortorrómbico. Como hicimos con la celda B4h, definiremos la celda **B4of** de manera idéntica a la celda **B4o**, pero fijando también la coordenada interna de los átomos de N en las optimizaciones.

A continuación, seleccionamos las celdas para la simulación de nanocristales en la fase B1. La primera se corresponde con la celda convencional cúbica del cristal, que denotaremos como **B1c** y presenta $Z = 4$ unidades fórmula. En nuestras simulaciones únicamente se permite la variación del parámetro de red a , mientras se exige el cumplimiento de la condición $a = b = c$. La segunda, una celda unitaria tetragonal análoga a la B4h y que denotaremos como **B1t**, presenta $Z = 2$ unidades fórmula y se obtiene mediante la transformación $(\vec{a} - \vec{b})/2$, $(\vec{a} + \vec{b})/2$ y \vec{c} de los ejes de la celda B1c, generando ejes de longitudes $\frac{a}{\sqrt{2}}$, $\frac{a}{\sqrt{2}}$ y a . Para la simulación de nanocristales se permite la variación de las longitudes de los ejes con direcciones $[1\ 0\ 0]$ y $[0\ 0\ 1]$, mientras que el eje restante debe presentar la misma longitud del primero, manteniéndose una estructura tetragonal.

En nuestro análisis, para los nanocristales optimizados B4h y B4hf la relación entre los ejes c/a es similar a $\sqrt{3}$, por lo que se preserva la simetría de la fase B4. Para los nanocristales optimizados B4o y B4of la relación entre los ejes ubicados en el plano $(0\ 0\ 1)$ es siempre $\sqrt{3}$ con una exactitud mejor que el 1 %, preservando también la simetría de la fase B4. Por su parte, los nanocristales optimizados B1t presentan una relación entre sus ejes cuya valor es siempre $\sqrt{2}$ con una exactitud del 2 %, preservando la simetría de la fase B1. Por tanto, podemos concluir que los nanocristales simulados preservan

Figura 1.4: Energía de enlace por unidad fórmula \bar{E} vs N para los diferentes nanocristales de AlN simulados. Las líneas continuas corresponden a nanocristales en la fase B4, representando por triángulos y cuadrados (reellenos) los nanocristales B4o y B4h, respectivamente. Las líneas discontinuas se corresponden con nanocristales en la fase B1, representando por cruces y aspadas los nanocristales B1t y B1c, respectivamente. Las líneas horizontales, etiquetadas como B1b y B4b, corresponden a las energías de enlace por unidad fórmula del cristal. En el recuadro interior, además de los nanocristales anteriores, se presentan los nanocristales B4hf (triángulos vacíos) y B4of (cuadrados vacíos).



su identidad en las diversas simulaciones.

Para la selección de los números de repetición N_a , N_b y N_c , que podemos agrupar en el vector de repetición $\mathbf{N} = (N_a, N_b, N_c)$, es posible diseñar distintas estrategias. En nuestro caso, los algoritmos utilizados presentan como principal finalidad generar nanocristales con formas lo más compactas posibles.¹³ Los números de repetición (N_a, N_b, N_c) de la serie de nanocristales con $Z = 4$ (B4o, B4of y B1c) se generan mediante (k, k, k) , donde $k = 1, 2, 3, \dots$. Por su parte, los números de repetición de la serie de nanocristales con $Z = 2$ (B4h, B4hf y B1t) se generan mediante (k, k, l) , donde el parámetro de ta-

¹³Esta afirmación no es cierta para los algoritmos empleados con los nanocristales B4o y B4of. En estos casos, el algoritmo más compacto presentaría la forma (l, k, m) , donde $k = 1, 2, 3, \dots$, l es el entero más próximo al valor real $k/\sqrt{3}$ y m es el entero más próximo al valor real $k/\sqrt{2}$.

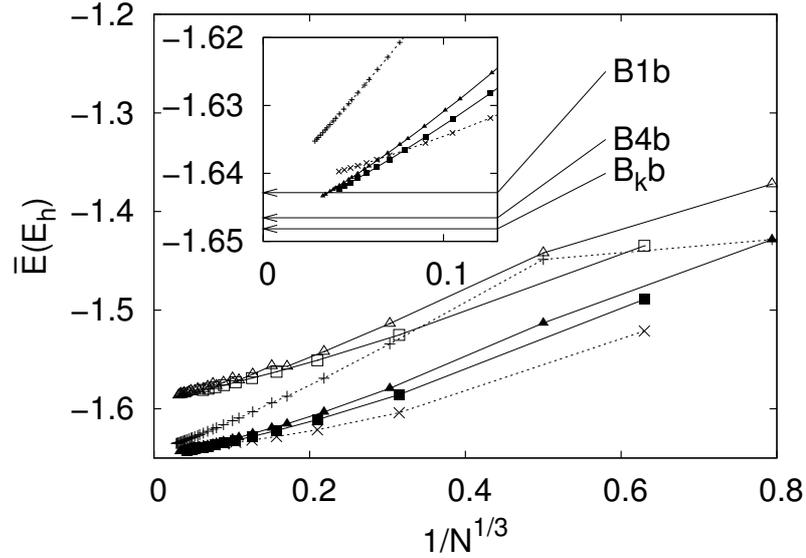
maño k es un entero y l es el entero más próximo a $k/\sqrt{2}$. Es importante notar que, mientras el primer algoritmo presenta un patrón de crecimiento simple y continuo en el número de átomos, proporcional a k^3 , el segundo algoritmo introduce una función discontinua, que genera un patrón de crecimiento examinando puntos discontinuos y cuyas ventajas se examinarán más adelante.

A partir de las celdas seleccionadas para las fases B1 y B4, así como de los algoritmos que generan los números de repetición, se optimiza la SEP de los diferentes nanocristales empleando el programa `cluster`. La Figura 1.4 presenta los resultados de las optimizaciones de la energía de enlace por unidad fórmula para diferentes tamaños de los nanocristales de AlN. Esta energía presenta el mismo orden de magnitud para todas las fases y celdas simuladas, lo que no impide que se puedan observar diferencias significativas. Los nanocristales B4h y B4o tienden hacia mínimos de la SEP próximos en energía a medida que se incrementa el tamaño. Asimismo, los nanocristales B1c también tienden a un mínimo de la SEP con el incremento de las unidades fórmula N y su valor difiere aproximadamente en 2 Kcal/mol de los mínimos anteriores. Por su parte, los nanocristales B1t presentan energías superiores a las de las nanoestructuras de B1c (en torno a las 3 Kcal/mol).

Existe una característica común que presentan las estructuras óptimas de los nanocristales B4h y B4o: el valor de la coordenada interna está muy próximo a $z_N = 0$, a pesar de partir de estructuras iniciales con el valor de z_N obtenido para las simulaciones de los cristales. De este modo, la estructura hexagonal tipo silla propia de la fase B4 degenera hacia una estructura en la que los átomos de Al y N de la celda unidad habitan en el mismo plano. Para fijar el parámetro z_N en las optimizaciones, hemos simulado los nanocristales B4hf y B4of, cuyas energías de enlace se adjuntan en el cuadro interior de la Figura 1.4. Los resultados muestran que, aunque la diferencia energética entre ambas nanoestructuras es menor de 1 Kcal/mol, sus energías de enlace son superiores a las nanoestructuras análogas B4h y B4o en aproximadamente 36 Kcal/mol. Este comportamiento anómalo puede achacarse al momento dipolar permanente que presentan estas nanoestructuras, cuyas consecuencias se reflejarán en otras propiedades que se discutirán a lo largo del Capítulo.

Las simulaciones de los cristales ideales de AlN en las fases B4 y B1 mediante los potenciales de interacción, que denotaremos abreviadamente como **B4b** y **B1b**, generan las energías de enlace por unidad fórmula -1.6465 y $-1.6428 E_h$, respectivamente. Debemos notar que la diferencia de estabilidad entre ambas fases es relativamente pequeña, lo que justifica nuestro interés en la fase B1 que, a priori, es energéticamente accesible. Sin embargo, existe otra fase cristalina, que denotaremos como B_k , presente en el compuesto isovalente BN. Esta fase puede describirse como una distorsión de la fase B4

Figura 1.5: \bar{E} vs $1/N^{1/3}$ para los diferentes nanocristales de AlN simulados. El convenio de líneas y signos es el mismo que el presentado en la Figura 1.4. En la figura del recuadro interior se presentan los valores de \bar{E} para valores elevados de N , junto con las energías de enlace por unidad fórmula de los cristales en las fases B1, B4 y B_k .



en la que la coordenada interna de los átomos de N toma el valor $z_N = 0$, dejando todos los átomos pentacoordinados y formando láminas hexagonales planas (Al_3N_3) similares a las del grafito. Simulando la fase B_k para el cristal ideal de AlN mediante los potenciales de interacción, que denotaremos como $B_k b$, se obtiene una energía de enlace por unidad fórmula 1 Kcal/mol inferior a las energías de los cristales B4b. Aunque las energías de enlace para B4b y $B_k b$ son casi degeneradas, nuestra simulación atomística con potenciales de interacción predice erróneamente una mayor estabilidad de la fase B_k . Surge, por tanto, la cuestión básica de si la fase B_k es genuina de los nanocristales o se debe a una limitación en nuestras simulaciones. Merece la pena detenerse a analizar este asunto antes de continuar con nuestra exposición de las minimizaciones limitadas de los nanocristales de AlN, aunque el tema se abordará con mayor detenimiento en la Sección 1.6.

Podemos considerar cuatro posibles limitaciones en nuestras simulaciones atomísticas con potenciales de pareja: (a) los efectos de la energía de polarización no son estimados por nuestros potenciales, (b) los efectos de la relajación de la geometría en las superficies frontera de las nanoestructuras no han sido

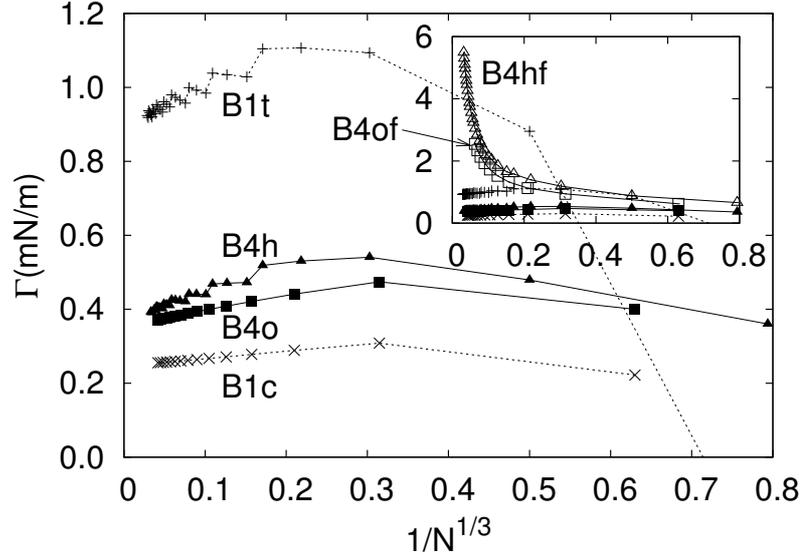
incluidos en nuestro modelo periódico, (c) las relajaciones electrónicas pueden tener gran importancia, por lo que ningún modelo atomístico sería capaz de reproducir la no-coplanaridad de las capas de Al y N, y (d) las nanoestructuras presentan importantes defectos (vacantes o átomos absorbidos) en las superficies $(0\ 0\ 1)$ y $(0\ 0\ \bar{1})$ que compensan el momento dipolar. Para estimar los efectos de la polarización se han utilizado dos potenciales diferentes del MPC [78]. En ambos casos, la energía para el cristal B4b es menor que la del cristal B_k b, mostrando claramente que los efectos de la polarización están detrás de la inversión de estabildades de ambas fases. Sin embargo, todas las nanoestructuras optimizadas con los potenciales MPC presentan $z_N = 0$, incluso aunque se parta de la nanoestructura en la fase B4. En lo que respecta a la relajación de la geometría superficial en las nanoestructuras, podemos anticipar que optimizaciones de nanocintas y nanoanillos en la fase B4 sin imposiciones periódicas conducen a estructuras con fases semejantes a la B_k . La conclusión es que ninguna relajación sistemática de las fronteras parece ser suficiente para mantener el momento dipolar de la celda. Parece plausible que las relajaciones electrónicas sean de gran importancia, dado que la diferencia de electronegatividades en el AlN es relativamente baja. Sin embargo, estudios realizados con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para nanoclústeres de AlN [68,79,80] muestran coplanaridad para los átomos. Por último, la adición de defectos en las superficies frontera no parece concordar con los bordes limpios que las nanoestructuras presentan en las imágenes de las microscopías de fuerzas atómicas. Por tanto, podemos concluir que, aunque la diferencia de estabildades entre los cristales B4b y B_k b es un artificio de los potenciales interatómicos empleados, la fase B_k es la de menor energía para, al menos, un cierto rango de nanocristales. De hecho, existen evidencias que indican que las estructuras con fase B_k b son más estables que las análogas con fase B4 hasta un cierto umbral de tamaños.

Para sistemas pequeños, la función de Gibbs se puede escribir como [71],

$$G(N, p, T) = N\mu^\infty(p, T) + a(p, T)N^{\frac{2}{3}}, \quad (1.189)$$

donde $\mu^\infty(p, T)$ es el potencial químico en el límite del cristal ideal. Para un volumen molar constante, el término $a(p, T)$ es equivalente a la tensión superficial Γ , ya que $\mathcal{A} \propto V^{\frac{2}{3}} \propto N^{\frac{2}{3}}$. La función de Gibbs por unidad fórmula $\bar{G} = G/N$ presenta una dependencia lineal con el término $N^{-\frac{1}{3}}$. A partir de la Figura 1.5, donde se representa la energía de enlace por unidad fórmula frente $N^{-\frac{1}{3}}$, es fácil extraer las siguientes conclusiones: (a) todos los nanocristales estudiados exhiben una buena correspondencia con el comportamiento lineal en un amplio abanico de valores de N , alcanzando la correspondencia óptima para los tamaños próximos al límite del cristal; (b) el límite para la energía

Figura 1.6: Γ vs $1/N^{1/3}$ para los nanocristales B4h, B4o, B1t y B1c de AlN. En la figura del recuadro interior se presenta, adicionalmente, el comportamiento de la tensión superficial de los nanocristales B4hf y B4of.



de enlace por unidad fórmula del cristal, que denotaremos por \bar{E}^∞ , se puede obtener fácilmente mediante extrapolación para el límite $\lim_{N \rightarrow \infty} N^{-\frac{1}{3}} = 0$ (ver recuadro interior de la Figura 1.5); y (c) los nanocristales B4hf y B4of presentan un valor para \bar{E}^∞ mayor que el resto de los nanocristales, consecuencia del aumento de las energías de las superficies polares (0 0 1) y (0 0 $\bar{1}$) con el incremento del tamaño y la falta de compensación del dipolo permanente. En el límite $N \rightarrow \infty$, las energías \bar{E} de los nanocristales B1c y B1t tienden al valor obtenido mediante la simulación del cristal ideal en la fase B1 (B1b), mientras que los nanocristales B4h y B4o hacen lo propio con el valor obtenido mediante la simulación del cristal en la fase B_k ($B_k b$). Además, todos los nanocristales de B4h y B4o ($N_{max} = 27702, 13500$ para B4h y B4o, respectivamente) presentan configuraciones óptimas con $z_N = 0$, ya que una transición a la fase B4 introduciría un cambio significativo en la pendiente de \bar{E} frente a $N^{-\frac{1}{3}}$.

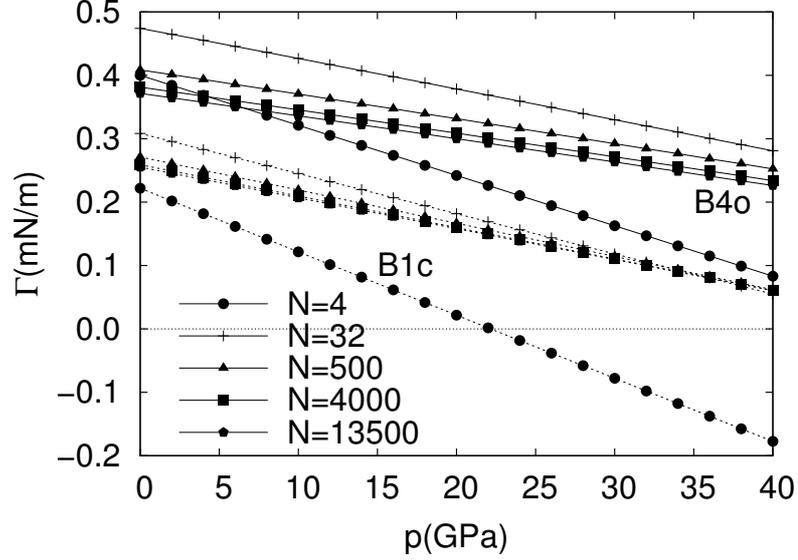
En la Subsección 1.2.5 definimos la tensión superficial como el exceso de energía superficial por unidad de área en el nanocristal considerado (Ec. 1.81). En la Figura 1.6 se representan las tensiones superficiales de los diferentes nanocristales simulados en función del término $N^{-\frac{1}{3}}$. La tensión superficial no presenta grandes variaciones con N , debido a que $\bar{E} - \bar{U} \propto N^{-\frac{1}{3}}$ y

$\bar{A} \propto N^{-\frac{1}{3}}$. Sin embargo, ciertas consideraciones han de tenerse en cuenta: (a) la tensión superficial presenta sus menores valores (incluso negativos) para los nanocristales más pequeños, lo que puede atribuirse a lo ambiguo de definir un área superficial en sistemas de reducidas dimensiones; (b) la tensión superficial presenta un comportamiento lineal con $N^{-\frac{1}{3}}$ para nanocristales de tamaño considerable,¹⁴ tal que la tensión decrece a medida que N aumenta; (c) los nanocristales B4hf y B4of (ver recuadro interior en la Figura 1.6) presentan un comportamiento divergente en el límite $N \rightarrow \infty$, consecuencia de la presencia del momento dipolar y conocido como regla de Tasker [81]; y (d) las series de nanocristales con $Z = 4$, B1c y B4o, presentan menores valores para la tensión superficial que las series de nanocristales con $Z = 2$, B1t y B4h, lo que nos da una idea de la estabilidad relativa de las diferentes superficies involucradas.

Dado que las superficies (0 0 1) y (1 0 0) de los nanocristales B4h y B4o son semejantes, la diferencia en la tensión superficial puede atribuirse a una energía superficial ligeramente menor para la cara (2 1 0) del B4o respecto de la cara (0 1 0) del B4h. En el caso de los nanocristales B1c y B1t la diferencia en la tensión superficial es mayor, por lo que la energía superficial de las caras (1 1 0) de la fase B1 debe de ser mayor que la energía superficial asociada a las caras (1 0 0), (0 1 0) y (0 0 1). Información adicional puede ser extraída de los saltos en los valores de Γ observados para la serie $Z = 2$. Si recordamos, los números de repetición para esta serie se obtienen mediante el algoritmo (k, k, l) . Consideremos los diez primeros valores tomados por el parámetro $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \dots$, para los que el parámetro l toma los valores $l = 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 6, 6, 7, \dots$. Como podemos observar, para $k = 8, 9$ el valor de l permanece en 6, es decir, el número de celdas en las direcciones de los ejes cristalográficos $0a$ y $0b$ aumenta en una unidad, mientras que el número de celdas en la dirección $0c$ permanece constante, produciéndose las discontinuidades, previamente mencionadas, en el patrón de crecimiento. Cuando pasamos de un crecimiento de las celdas en una unidad en las tres direcciones cristalográficas (por ejemplo, $k = 6, 7, 8$ presenta un $l = 4, 5, 6$) a un crecimiento en sólo dos de sus ejes (por ejemplo, $k = 8, 9$ presenta el mismo valor $l = 6$) aparece un salto a un valor ligeramente menor de Γ . Por tanto, la contribución a la tensión superficial de la cara (0 0 1) es menor que la de la cara (1 0 0) (y su análoga (0 1 0)) para los nanocristales B4h, así como también es menor que la contribución de la cara (1 1 0) para los nanocristales B1t. La cara (0 0 1) de los nanocristales B4h, plana y con alternancia de iones de distinta naturaleza a lo largo de los ejes $0a$ y $0b$,

¹⁴Obviamos, por el momento, los diferentes *saltos* en el valor de la tensión superficial que presentan los nanocristales B4h y B1t.

Figura 1.7: Γ vs p para nanocristales B4o (líneas continuas) y B1c (líneas discontinuas) de AlN con diferentes tamaños.



presenta una menor energía por unidad de área que la cara $(1\ 0\ 0)$, donde la alternancia de iones sólo se produce a lo largo del eje $0c$. De manera análoga, la cara $(0\ 0\ 1)$ de los nanocristales B1t presenta una menor energía por unidad de área que la cara $(1\ 1\ 0)$.¹⁵

Después de todos los resultados expuestos a lo largo de esta Subsección, podemos concluir que los nanocristales B4o y B1c son nuestros mejores candidatos para representar nanocristales en las fases B4¹⁶ y B1. Aunque nuestra búsqueda no ha sido exhaustiva, podemos afirmar que: (a) la cara $(0\ 0\ 1)$ es la de menor energía en ambas fases; y (b) las diferencias en la energía de enlace y en la tensión superficial son relativamente pequeñas en nanocristales de la fase B4. Los nanocristales B4o y B1c presentan $Z = 4$ unidades fórmula en su celda y se ha utilizado un algoritmo común para generar los números de repetición que, aunque no genera los nanocristales B4o más compactos, produce un valor de N directamente comparable para cada tamaño y un mismo patrón de crecimiento.

¹⁵Véase la Fig. 1.3 para comprobar la naturaleza de las caras de los diferentes nanocristales.

¹⁶Para ser exactos, los nanocristales B4o son los representantes de nanocristales en la fase B_k .

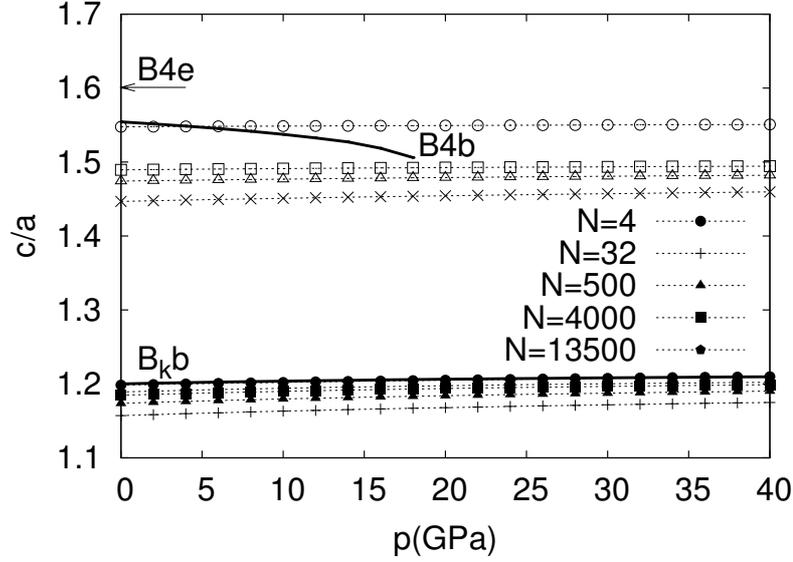
1.4.2. Ecuaciones de estado del AlN para las nanofases B4 y B1

Comenzaremos analizando el comportamiento de algunas propiedades de los nanocristales ante el incremento de la presión externa. La Fig. 1.7 muestra como evoluciona la tensión superficial de los nanocristales B4o y B1c al aplicarse una presión de manera hidrostática. En todos los casos, podemos observar como la tensión superficial decrece linealmente con la presión. Las pendientes más pronunciadas para $\Gamma(p)$ se obtienen con los nanocristales de menor tamaño y, además, estas pendientes tienden a un valor semejante con el incremento del tamaño. Para los nanocristales tipo B4, la relación entre los parámetros de red c/a es una propiedad estructural cuyo comportamiento con la presión también merece ser presentado. En la Fig. 1.8 se muestra cómo evoluciona esta propiedad en los nanocristales B4o y B4of al aplicarles una presión externa, así como para los cristales ideales en las fases B4 (B4b) y B_k (B_kb). Las conclusiones más interesantes que pueden extraerse son: (a) la relación c/a es mayor para las nanoestructuras B4b que para las B_kb , ya que al pasar de la fase B4 a la fase B_k se contrae el parámetro c , a la vez que se expande el parámetro a ; (b) la relación c/a se incrementa ligeramente con el aumento de presión en todos los nanocristales; (c) la relación c/a de los nanocristales B4o tiende al valor del cristal B_kb a medida que se incrementa el tamaño de los mismos, mientras que los nanocristales B4of hacen lo propio con el cristal B4b; y (d) los nanocristales B4o y el cristal B_kb comparten el ligero incremento de c/a a medida que se aumenta la presión externa, mientras que el cristal B4b presenta un decrecimiento de c/a tal y como sucede experimentalmente [82].

La ecuación de estado $V(p)$ es comúnmente representada como V/V_0 frente a p en la literatura del estado sólido, siendo V_0 el volumen de equilibrio en ausencia de presión externa. En la Fig. 1.9 se presentan estas relaciones para los nanocristales B1c, B4o y B4of. En todos los casos, los nanocristales de menor tamaño son menos compresibles que los de mayor tamaño, aunque la diferencia de compresibilidad entre los diversos tamaños presenta una magnitud pequeña. Asimismo, los nanocristales B1c son los menos compresibles, mientras que los nanocristales B4of, donde se han fijado las coordenadas internas, son más compresibles que los análogos B4o. Es inmediato comprobar cómo, a medida que se incrementa el tamaño, los nanocristales B1c convergen al cristal B1b, mientras que los nanocristales B4o hacen lo propio con el cristal B_kb y los nanocristales B4of con el cristal B4b.

El *módulo de compresión* (*bulk modulus*) de un material, B , mide la resistencia que presenta a una compresión uniforme. Formalmente, se define

Figura 1.8: c/a vs p para nanocristales B4o (símbolos rellenos) y B4of (símbolos vacíos) de AlN con diferentes tamaños. B4e representa el valor experimental para el cristal en la fase B4.



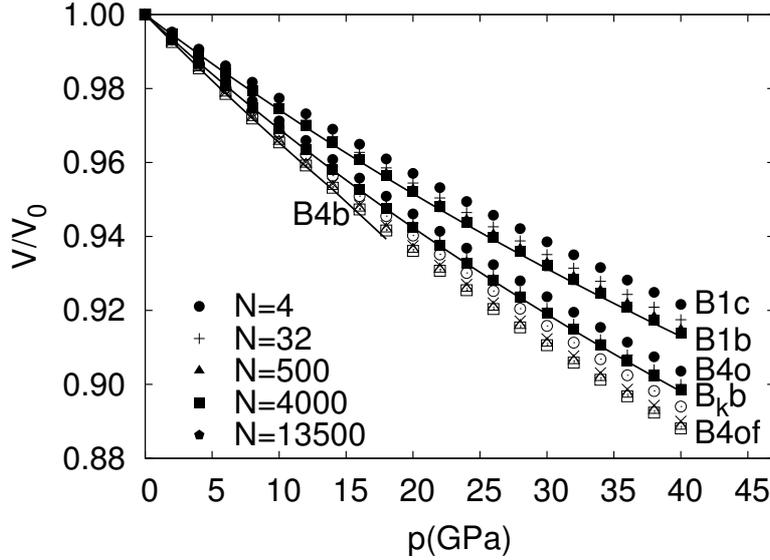
como

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (1.190)$$

Notar como el inverso de B se corresponde con la compresibilidad del material. La dureza de un material es aproximadamente proporcional a su valor de B (e inversamente proporcional a su compresibilidad). Los materiales menos compresibles requieren de sustitutos baratos para muchas aplicaciones. El uso de nanoestructuras parece prometedor en este sentido, dado que la compresibilidad puede modificarse apreciablemente respecto a la presentada por el cristal. En nuestro caso, el AlN puede jugar un papel importante si tenemos en cuenta la elevada dureza que presenta la fase B_k del compuesto isovalente BN.

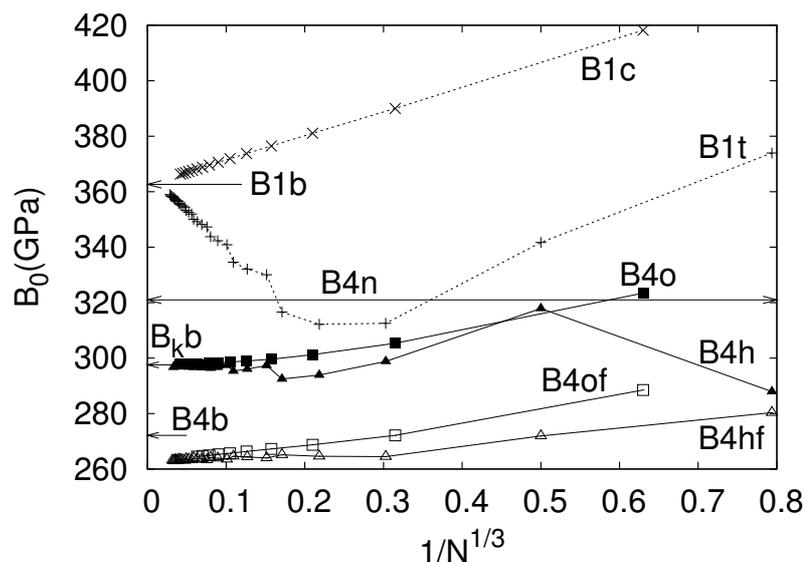
La ecuación de estado $V/V_0 - p$ es usualmente ajustada a una forma analítica. Vinet y colaboradores [83] han propuesto una ecuación de estado general donde los parámetros de ajuste son el módulo de compresión a presión cero, B_0 , y su primera derivada respecto a la presión, B'_0 . La Fig. 1.10 muestra la evolución de los valores de B_0 obtenidos mediante este ajuste con el tamaño de los nanocristales de AlN, donde de nuevo utilizamos como variable $1/N^{1/3}$ para una mejor extrapolación al límite cristalino. Los valores de B_0 para los

Figura 1.9: V/V_0 vs p para nanocristales B1c, B4o y B4of de AlN con diferentes tamaños. También se representa el comportamiento de V/V_0 para los cristales en las fases B1, B4 y B_k (líneas continuas). V_0 es el volumen de equilibrio para $p = 0$.



nanocristales B1c y B1t, que presentan comportamientos muy diferentes, convergen al mismo límite del cristal B1b, en el que $B_0 = 363$ GPa ($B'_0 = 4.25$). Los nanocristales B4o y B4h exhiben un comportamiento similar para B_0 , próximo a los valores experimentales de los nanocristales ($B_0 = 321$ GPa, según la referencia [27] y etiquetado como B4n), además de compartir el mismo límite del cristal B_k con $B_0 = 298$ GPa ($B'_0 = 4.21$). Por su parte, los nanocristales B4of y B4hf presentan menores valores de B_0 , tendiendo a un límite cristalino por debajo del obtenido para B4b ($B_0 = 272$ GPa), pero superior que los valores experimentales del cristal [82] ($B_0 = 208$ GPa). Parece plausible, por tanto, que los módulos B_0 a presión cero presenten la ordenación relativa indicada en esta figura, así como que los nanocristales B1c y B4o, seleccionados para representar las fases de interés, convergan a los límites B1 y B_k , respectivamente. Tomando la fase B_k como límite, menos compresible que la fase B4, podemos explicar el elevado valor experimental que presentan los nanocristales tipo B4, dando todavía más soporte a nuestra predicción de la existencia de nanocristales B_k .

Figura 1.10: B_0 vs $1/N^{1/3}$ para los diferentes nanocristales de AlN. La línea etiquetada como B4n indica el valor experimental de los nanocristales según la referencia [27], mientras que las flechas etiquetadas como B4b, B_k b y B1b indican los valores límite de los cristales en las fases B4, B_k y B1, respectivamente. De nuevo, se sigue el convenio de líneas y símbolos de la Figura 1.4



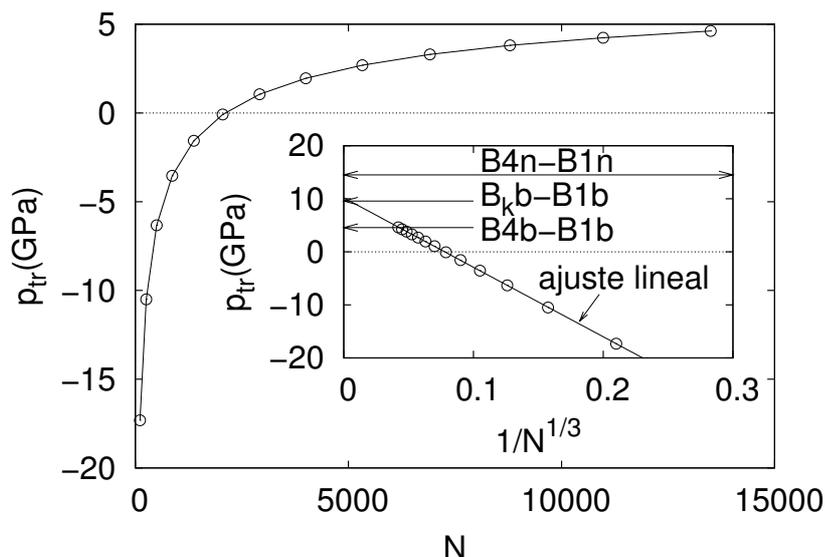
1.4.3. Transiciones de fase en nanocristales de AlN

Como se presentó en la Subsección 1.2.5, la presión de transición p_{tr} entre dos fases de un cristal (o un nanocristal de un determinado tamaño) se obtiene sin más que igualar la energía de Gibbs por unidad fórmula para las fases implicadas. Sin embargo, los experimentos reales distan del límite cuasiestático, por lo que exhiben efectos cinéticos. De este modo, existe un potencial químico *barrera* para la transición de fase, tal que dicha transición no comienza hasta que la presión se encuentra por encima del valor de equilibrio p_{tr} , si nos encontramos en experimentos donde se incrementa la presión (experimentos de *carga*), o por debajo de este valor, si nos encontramos en experimentos donde se reduce la presión (experimentos de *descarga*).¹⁷ De hecho, algunas fases que aparecen a altas presiones pueden permanecer metaestables a presión cero.

Experimentalmente, el AlN presenta una transición de la fase B4 a la fase B1 inducida por la presión. Sin embargo, la presión de transición ex-

¹⁷Estos fenómenos forman parte del *ciclo de histéresis* del cambio de fase.

Figura 1.11: p_{tr} vs N para la transición de fase $B4o \rightleftharpoons B1c$ de los nanocristales de AlN. En la figura del recuadro interior se presenta p_{tr} vs $1/N^{1/3}$, los valores para las transiciones entre las fases cristalinas (flechas), el valor experimental para la transición directa medido para los nanocristales [27] (línea con doble flecha) y el ajuste lineal $p_{tr} = 10.18 - 130.19/N^{1/3}$.



hibe diferentes valores para diferentes trabajos encontrados en la literatura: 19.22 GPa en [84], 14 GPa en [85], 10.7–20 GPa en [86] y 17.6–22.9 GPa en [82]. Además, todas estas presiones son presiones de transición *directas*, es decir, obtenidas mediante los experimentos de carga en que se incrementa la presión y que, por tanto, pueden diferir de los experimentos de descarga. Para nuestras simulaciones teóricas, hemos obtenido una presión de transición $p_{tr} = 4.56$ GPa para el cambio de fase $B4 \rightleftharpoons B1$ en los cristales de AlN. Si la comparamos con los valores experimentales, podemos concluir que se trata del menor valor para esta transición y parece razonable suponer que esta fase sea metaestable a presión cero, tal y como apuntan algunos estudios experimentales [85]. No obstante, dado que nuestros potenciales de pareja predicen una fase B4 menos estable de lo que debiera, es posible que este valor se encuentre por debajo del valor real. Por otra parte, el cambio de fase $B_k \rightleftharpoons B1$ se presenta a una presión $p_{tr} = 9.57$ GPa.

La presión de transición de fase en los nanocristales B1c y B4o de AlN en función del tamaño se presenta en la Fig. 1.11. Existe un tamaño crítico, $N_c \simeq 2000$ tal que: (a) para un tamaño inferior a N_c los nanocristales B1c son

más estables que los nanocristales B4o y la condición de equilibrio presenta p_{tr} negativas; y (b) para un tamaño superior a N_c los nanocristales B4o son más estables que los nanocristales B1c y la condición de equilibrio presenta p_{tr} positivas. Estos hechos pueden racionalizarse si tenemos en cuenta que los efectos de superficie son dominantes en las nanoestructuras de baja dimensionalidad. Así, mientras los átomos frontera de los nanocristales en la fase B1 están pentacoordinados, no sucede lo mismo con los átomos frontera de los nanocristales en las fases B4 y B_k , donde la coordinación máxima es tres y cuatro, respectivamente. Por tanto, debemos concluir que los nanocristales en la fase B1 deben de ser los de menor energía cuando los efectos de superficie son dominantes.

La evolución de p_{tr} con el número de unidades fórmula N está sujeta a una ley que puede deducirse a partir del modelo de energía en sistemas pequeños presentado en la Ec. 1.189. La condición de equilibrio entre nanocristales B1c y B4o de idéntico tamaño N , que determina la presión de transición p_{tr} , viene dada por

$$\Delta\bar{G}(N, p_{tr}) = 0 = \Delta\mu^\infty(p_{tr}) + \Delta a(p_{tr})N^{-1/3}, \quad (1.191)$$

donde $\Delta\bar{G} = \bar{G}_{B1c} - \bar{G}_{B4o}$, $\Delta\mu^\infty = \mu_{B1c}^\infty - \mu_{B4o}^\infty$ y $\Delta a = a_{B1c} - a_{B4o}$. En la Subsección anterior discutimos la evolución de la tensión superficial frente a la presión aplicada (Fig. 1.7). Para N elevados, podemos inferir que la variación de Γ con la presión es semejante para las nanoestructuras B1c y B4o, por lo que $\Delta a(p) = \Delta a$ permanece constante. Adicionalmente, los potenciales químicos en el límite del cristal deben de ser iguales cuando nos encontramos ante la *presión de transición límite del cristal*, p_{tr}^∞ . Por tanto, $\Delta\mu^\infty(p_{tr})$ vendrá dado, a primer orden, por

$$\Delta\mu^\infty(p_{tr}) = \Delta\bar{V}_{tr}^\infty (p_{tr} - p_{tr}^\infty), \quad (1.192)$$

donde $\bar{V} = \partial\mu/\partial p$. Sustituyendo la Ec. 1.192 en la Ec. 1.191 se obtiene

$$p_{tr} = p_{tr}^\infty - \frac{\Delta a}{\Delta\bar{V}_{tr}^\infty} N^{-1/3}. \quad (1.193)$$

En el recuadro interior de la Fig. 1.11 se presenta p_{tr} frente a $N^{-1/3}$, mostrando un comportamiento lineal acorde a la Ec. 1.193. Notar que Δa y $\Delta\bar{V}_{tr}^\infty$ son negativos como consecuencia de que la fase B1 es más compacta (menor \bar{V}) y presenta una menor tensión superficial (menor Γ y a). Extrapolando al límite del cristal $N \rightarrow \infty$, observamos cómo la presión de transición coincide con la transición de los cristales $B_k b \rightleftharpoons B1b$, tal y como debe esperarse de los nanocristales B4o. Sin embargo, debe existir un umbral en el tamaño de

los nanocristales a partir del cual las estructuras tipo B4 sean dominantes, ya que es seguro que en el límite del cristal p_{tr} debe tender a la presión de transición para las fases $B4b \rightleftharpoons B1b$. En este caso, la pendiente de p_{tr} frente a $\mathcal{N}^{-1/3}$ debe cambiar, incluso en su signo, después de superar este umbral.¹⁸

En el recuadro interior de la Fig. 1.11 se indica la presión de transición directa obtenida experimentalmente para nanocristales de AlN, y cuyo valor es de 14.5 GPa según la referencia [27]. Como puede observarse, esta presión es superior a las obtenidas mediante nuestras simulaciones para todo el rango de tamaños. Además, debe ser superior al valor del equilibrio termodinámico como consecuencia de la histéresis. Notar, adicionalmente, que esta presión de transición de los nanocristales presenta el mismo orden de magnitud que las presiones de transición directas de los cristales.¹⁹

1.5. Simulación de nanocintas y nanoanillos de AlN

En la presente Sección se desarrollará una discusión pormenorizada de los resultados obtenidos en la simulación atomística de nanocintas y nanoanillos de AlN. Con este fin se han realizado optimizaciones de las nanoestructuras de interés con un amplio abanico de longitudes, anchos y espesores, llegando alcanzarse en algunos casos la cifra de 86400 átomos computados. Además, nuestro estudio nos permitirá testear la bondad del modelo periódico en la simulación de nanocintas y nanoanillos, así como analizar las propiedades de los mismos y su convergencia al límite del cristal ideal.

Análogamente a los nanocristales, las nanocintas y los nanoanillos periódicos en la fase B4 presentan un momento dipolar eléctrico permanente dirigido a lo largo del eje $0c$. De hecho, en base a la existencia de este momento se ha propuesto como mecanismo de formación de nanoanillos un *autoenrollamiento* [47] de las nanocintas, reduciéndose la energía electrostática y el área superficial. Además, las simulaciones atomísticas de las nanocintas y nanoanillos de AlN utilizan los potenciales interatómicos *ab initio*, descritos

¹⁸Podría pensarse en utilizar los nanocristales B4of y B4hf para estimar este cambio de pendiente. Sin embargo, estos nanocristales exhiben algunos artificios como consecuencia de su situación forzada de no equilibrio, por lo que no parece prudente su uso.

¹⁹Las presiones de transición directas son límites superiores para las transiciones experimentales. La evaluación del valor relativo de la presión de transición termodinámica de cristales y nanocristales no es trivial, ya que el comienzo de las presiones de transición directas depende críticamente de la preparación de la muestra, del gradiente de presiones con la temperatura, así como de otros detalles de las condiciones experimentales, y son, por tanto, diferentes en los distintos experimentos citados.

en la Sección 1.1.

Como también se discutió en la Sección 1.1, no debemos obviar la diferencia cualitativa entre los métodos de optimización que alcanzan mínimos locales de la SEP y los métodos de optimización que buscan el mínimo global (MG). Los primeros son los concernientes a esta investigación, mientras que los últimos ya han sido examinados por nuestro grupo [67] para ciertos clústeres de AlN. Además, dentro de los *métodos de optimización local* podemos realizar una subdivisión adicional según se impongan restricciones de simetría sobre las nanoestructuras o se les permita una optimización sin ninguna ligadura. Hablaremos, por tanto, de *optimizaciones locales periódicas* en alusión a aquellas que presentan restricciones y de *optimizaciones locales no periódicas* para el caso contrario. Esta denominación puede justificarse en base a que en las optimizaciones con restricciones de simetría traslacional las estructuras generadas se corresponden siempre con nanoestructuras periódicas, mientras que las optimizaciones sin ligaduras generan nanoestructuras donde la pseudoperiodicidad de las estructuras de partida puede haberse destruido total o parcialmente.

En la Subsección 1.5.1 discutiremos los diversos métodos de optimización local para las nanocintas y los nanoanillos, analizando los problemas que presentan las optimizaciones locales no periódicas. En esta Subsección, por tanto, quedará justificada la necesidad del modelo periódico en detrimento del no periódico. En la Subsección 1.5.2 nos centraremos exclusivamente en el modelo periódico aplicado a las nanocintas y los nanoanillos de AlN en las fases B1 y B4, lo que nos permitirá discutir la convergencia para la energía promedio por unidad fórmula, \bar{E} , en el límite de cadena periódica, plano periódico y cristal ideal. Finalmente, en la Subsección 1.5.3 analizaremos el equilibrio de interconversión entre nanocintas y nanoanillos, mientras que en la Subsección 1.5.4 haremos lo propio con el equilibrio de fases $B4 \rightleftharpoons B1$ en estas nanoestructuras.

1.5.1. Métodos de optimización locales para nanoestructuras

Las síntesis experimentales de la inmensa mayoría de nanoestructuras se llevan a cabo en condiciones de control cinético, como se ha mencionado en la Sección 1.1. Esto significa, de manera simplificada, que las geometrías de estas nanoestructuras corresponden a mínimos locales de la SEP. Por tanto, en la simulación de las nanocintas y los nanoanillos de AlN debemos de utilizar los denominados métodos de optimización local. Experimentalmente [49] se han sintetizado nanocintas y nanoanillos de AlN en la fase B4. Asimismo,

aunque exista escasa información de nanoestructuras de AlN en la fase B1, cabe esperar que también correspondan a mínimos locales de la SEP.

Una vez hemos aclarado la necesidad de utilizar métodos locales para nuestras nanoestructuras, se abre la disyuntiva a la hora de elegir entre métodos locales periódicos o no periódicos. Las nanocintas y los nanoanillos de AlN sintetizados experimentalmente se ajustan, salvando pequeñas imperfecciones o impurezas cuya presencia no modifica significativamente las propiedades de los mismos, a la definición de nanoestructuras periódicas presentada en la Subsección 1.3.1. Para simular computacionalmente cualquier nanoestructura debe partirse de una geometría inicial, generalmente lo más semejante posible a la geometría del mínimo deseado. Sin embargo, el mínimo alcanzado no tiene por qué coincidir con los mínimos correspondientes a las nanoestructuras periódicas. Si utilizamos un método local no periódico, sin restricciones en la optimización, nada nos garantiza la consecución de los mínimos deseados; sin embargo, una optimización restringida con un método local periódico nos asegura la consecución de mínimos correspondientes a nanoestructuras periódicas, aunque puedan existir diferencias cuantitativas entre los mismos. Volveremos sobre este tema a lo largo de esta Sección.

Los métodos locales no periódicos no imponen ligaduras en la optimización de las nanoestructuras y, por lo tanto, todos los mínimos de la SEP son accesibles en principio. En la práctica, generalmente suelen alcanzarse los mínimos cuyas geometrías están próximas a las de las nanoestructuras de partida.

En las simulaciones atomísticas de las nanocintas y los nanoanillos de AlN en las fases B1 y B4 comenzamos aplicando un método no periódico, que posteriormente debimos abandonar por las razones que se expondrán más detalladamente. Por el momento, comenzaremos describiendo brevemente las características y el procedimiento seguido con este método. Las optimizaciones se llevaron a cabo con el programa `cluster` [2], mediante el algoritmo de optimización, de memoria limitada, **LBFGS** (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), variante del método **DFP** (Davidsson-Fletcher-Powell) implementado por Jorge Nocedal (1991). Para generar la configuración inicial, se desarrollaron sencillos programas en código `FORTRAN` capaces de generar nanocintas y nanoanillos en las fases B1 y B4,²⁰ sin más que introducir la distancia interatómica y el número de átomos en las tres direcciones de un sistema cartesiano de referencia. El procedimiento seguido consiste en generar las nanoestructuras periódicas de partida con distancias interatómicas similares a las del cristal en equilibrio en la fase deseada y, a continuación, optimizarlas

²⁰En realidad la fase que se genera es la B_k propiamente dicha, con el valor de $z_N = 0$ para las coordenadas del motivo.

esperando alcanzar los mínimos que mantienen la configuración periódica o, en su defecto, que introducen leves modificaciones en la configuración achacables a la tensión superficial a la que están sometidos los iones frontera.

Los métodos locales periódicos imponen restricciones de simetría a las posibles configuraciones de las nanoestructuras en estudio, obligándolas a comportarse como clústeres periódicos, en un espacio vectorial mapeado cuando sea necesario. Dicho de otro modo (véase la Subsección 1.3.6), los modelos periódicos describen las nanoestructuras como nanoagregados periódicos constituidos por un número finito de celdas unidad dispuestas en las tres direcciones del espacio, con un posible mapeado del mismo. En una nueva versión del programa `cluster`, como ya hemos comentado, se ha implementado la extensión del modelo periódico para la simulación atomística de nanocintas y nanoanillos.

Como se indicó en la Subsección 1.3.5, para optimizar la geometría de un nanoanillo o de una nanocinta mediante el modelo periódico se debe especificar, en primera instancia, el tipo de iones utilizados en el cálculo, sus cargas y los potenciales interatómicos seleccionados. Además, también debe especificarse una celda unidad característica y el motivo de la misma, así como el grupo espacial al que pertenece.

En la Sección 1.4.1 hemos descrito diferentes celdas para la simulación de nanocristales de AlN en las fases B4 y B1. Además, encontramos que las celdas B4o y B1c eran las mejores candidatas para representar las fases B4 y B1. Sin embargo, para generar la celda B4o realizaremos una transformación de la celda hexagonal de partida ligeramente diferente a la indicada con anterioridad. Existen datos experimentales [47] que indican que el crecimiento de algunas nanocintas se produce a lo largo de la dirección $[2\ 1\ 0]$, siendo la dirección $[0\ 0\ 1]$ la correspondiente al ancho de la nanocinta y la dirección $[0\ \bar{1}\ 0]$ la correspondiente al espesor. Se pueden definir, por tanto, unos nuevos ejes cristalográficos que coincidan con estas direcciones privilegiadas y donde el convenio según el cual el eje $0a$ se asocia con el largo de la cinta, así como los ejes $0b$ y $0c$ se asocian con el ancho y el espesor, respectivamente, se mantenga. Para tal empresa basta con tener en cuenta la proposición que asevera que *la matriz cuadrada de orden 3 que expresa las nuevas coordenadas en términos de las antiguas es la inversa de la transpuesta de la matriz que expresa la nueva base en términos de la antigua* [87]. Las nuevas coordenadas cristalográficas están, por tanto, relacionadas con las antiguas mediante una matriz invertible \mathbf{Q} cuyas columnas coinciden con las direcciones privilegiadas:

$$\mathbf{y} = \mathbf{Q}\mathbf{x}, \quad (1.194)$$

donde \mathbf{y} son las nuevas coordenadas cristalográficas y \mathbf{x} son las de partida.

Para obtener la métrica del nuevo espacio vectorial determinado por el nuevo sistema de referencia cristalográfico basta realizar la transformación:

$${}^t\mathbf{Q}^{-1}\mathbf{G}\mathbf{Q}^{-1}, \quad (1.195)$$

donde \mathbf{Q}^{-1} es la matriz inversa de \mathbf{Q} y \mathbf{G} es el tensor métrico del sistema cristalográfico de partida. La celda B4o presenta los valores²¹

$$\begin{aligned} a &= 10.1924 a_0, \\ b &= 9.4093 a_0, \\ c &= 5.8846 a_0. \end{aligned}$$

Las coordenadas internas de todos los átomos de la celda vienen dadas por $(\frac{1}{6} 0 \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{3} \frac{1}{2} 0)$, $(\frac{2}{3} 0 0)$ y $(\frac{5}{6} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ para los iones de Al, así como $(\frac{1}{6} \frac{1}{2} + z_N \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{3} z_N 0)$, $(\frac{2}{3} \frac{1}{2} + z_N 0)$ y $(\frac{5}{6} z_N \frac{1}{2})$ para los iones de N, siendo z_N el valor de la coordenada z del N en la celda B4 original. El momento dipolar permanente que presenta la fase B4 está dirigido en esta nueva celda a lo largo de la dirección cristalográfica $0b$.

Una vez hemos definido la celda unidad, grupo espacial y motivo, las nanoestructuras se obtendrán sin más que especificar los valores N_a , N_b y N_c , definidos en la Subsección 1.2.1. Obviamente, debemos también especificar en que tipo de nanoestructura, nanocinta o nanoanillo, estamos interesados. Con esta información se generan las variables L , W , T , r_1 , r_2 y r_3 , descritas en la Subsección 1.3.3, que determinan sin ambigüedad la celda unidad en sustitución de los parámetros de red.

La definición de los parámetros optimizables de la SEP es imprescindible para determinar los mínimos locales periódicos accesibles de la hiper-superficie. La simetría que tendrá la celda unidad optimizada que compone las nanoestructuras esta íntimamente relacionada con las magnitudes de las variables $(L, W, T, r_1, r_2, r_3, u_{11}, u_{12}, u_{13}, \dots, u_{N1}, u_{N2}, u_{N3})$ para esos mínimos. Como nuestro interés radica en generar nanoestructuras periódicas con estructuras tipo-NaCl (B1) y tipo-Würtzita (B4), debemos cuidar la elección de variables optimizables para poder preservar la simetría inicial en la medida de lo posible. Si únicamente permitimos la optimización de las variables (L, W, T) esto equivale, en el caso concreto de las celdas unidad ortogonales ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) que definen las fases B1 y B4, a permitir la optimización de los parámetros de red (a, b, c) . Debemos de recordar, no obstante, que la aplicación que transforma los parámetros de red $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ en las variables (L, W, T, r_1, r_2, r_3) no es lineal, por lo que la relación entre estas variables se

²¹Partimos de los valores de los parámetros de red obtenidos en las simulaciones del cristal ideal en la fase B4.

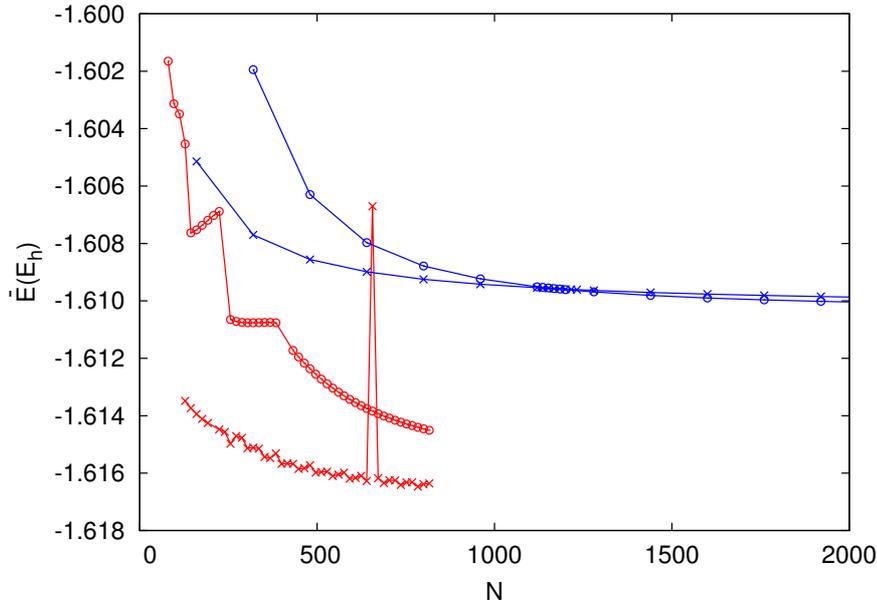
traduce en un conjunto de ecuaciones no lineales. Pues bien, la optimización de las variables (L, W, T) equivale a una variación en el escalado de la celda unidad ortogonal de partida. Para la fase B1 estas han sido las variables seleccionadas. Sin embargo, para la fase B4, además de las variables (L, W, T) , también se ha permitido la optimización de las coordenadas internas con respecto al eje $0b$ de los iones de N, esto es, del parámetro z_N , si bien podemos anticipar que, como sucedía en los nanocristales, todas las simulaciones dejan el valor $z_N = 0$ para el mínimo de la SEP y las nanoestructuras optimizadas corresponden a la fase B_k . Finalmente, la optimización de las nanoestructuras, al igual que en el modelo no periódico, se ha realizado mediante el método **LBFSGS**.

Podemos empezar a discutir las limitaciones de los métodos locales no periódicos a partir de la Fig. 1.12, donde se representa la energía promedio por unidad fórmula, \bar{E} , para nanocintas y nanoanillos de AlN (fase B4) frente a N . Existen cambios importantes de la energía promedio por unidad fórmula en estructuras que se diferencian en unos pocos números de átomos en su longitud. Cuando se analizan las configuraciones de estos mínimos se observan diferencias sustanciales entre ellas, que son las responsables de esta variación irregular de la energía promedio por unidad fórmula. De este modo, las nanoestructuras optimizadas mediante métodos no periódicos pueden decaer hacia mínimos que no se corresponden con las estructuras tipo B4 de partida. De hecho, en algunos casos puede producirse una ruptura prácticamente total de la simetría traslacional. Por contra, la variación de \bar{E} con el parámetro N en los métodos periódicos no presenta cambios bruscos en nanoestructuras que se diferencian en unos pocos números de átomos, ya que, en todos los casos, los mínimos locales corresponden a nanoestructuras periódicas.²²

Otras limitaciones adicionales han sido encontradas para los métodos locales no periódicos. En primer lugar, aparecen problemas de convergencia en muchas de las optimizaciones realizadas, sobre todo para la fase B4. En segundo lugar, debido a la implementación actual del programa `cluster`, existen limitaciones de memoria importantes, que impiden la optimización de nanoestructuras que superen un valor límite de átomos constituyentes cuando se utiliza este modelo (aproximadamente 2200). Por último, las optimizaciones mediante métodos no periódicos acarrearán costes computacionales eleva-

²²Las nanoestructuras simuladas con el modelo periódico alcanzan mínimos locales de mayor energía que los alcanzados mediante el modelo no periódico. Aunque era presumible una energía promedio por unidad fórmula cercana para los mínimos locales optimizados que mantienen parcialmente la simetría traslacional en el modelo no periódico, ésta debe ser, a su vez, inferior a la energía promedio obtenida mediante el modelo periódico. Esto es debido, principalmente, a la relajación de los iones frontera, siendo dicho proceso favorable desde el punto de vista energético.

Figura 1.12: Energía promedio unidad fórmula frente N para nanocintas (aspas) y nanoanillos (círculos) de AlN tipo B4 optimizadas mediante los métodos no periódicos (rojo) y periódicos (azul). En todos los casos $N_b = N_c = 2$.

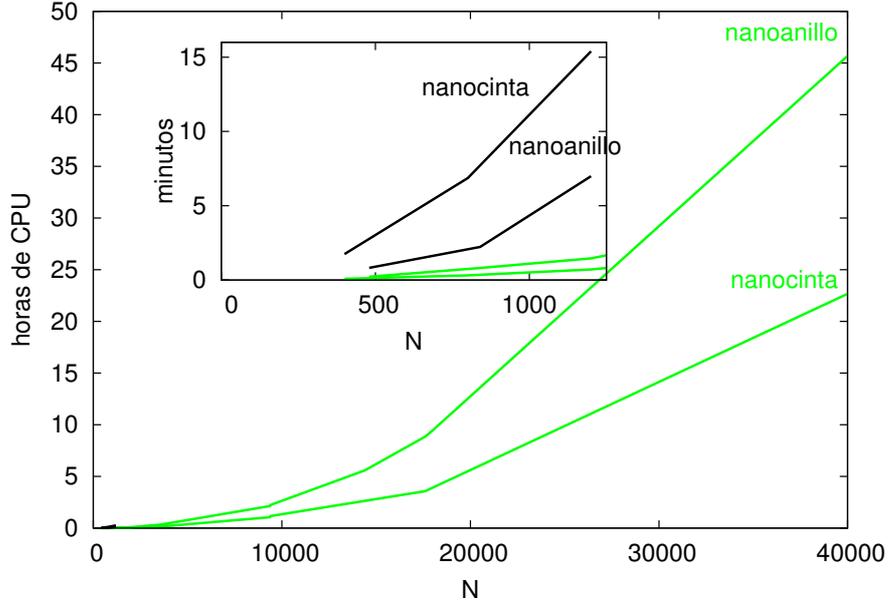


dos cuando se las compara con las obtenidas mediante el método periódico, tal y como ilustra la Fig. 1.13.

1.5.2. Evolución con el tamaño y límite macroscópico para las nanocintas y nanoanillos periódicos de AlN

A la vista de los resultados presentados en la Subsección anterior, únicamente se empleará el modelo periódico para las simulaciones atómicas del resto de la Sección. Además, irán apareciendo diversas figuras donde están representadas una amplia variedad de nanoestructuras periódicas con diferentes valores para (N_a, N_b, N_c) , es decir, con diferentes tamaños. Surge la necesidad de utilizar un convenio arbitrario para poder representar e interpretar estas figuras de una forma rápida e intuitiva. Por estas razones, hemos escogido el convenio que pasamos a relatar y que se mantendrá en lo que resta de Sección. Los diferentes valores de N_c se representan con un color distinto, de tal modo que para nanoestructuras con $N_c = 1$ el color seleccio-

Figura 1.13: Tiempo de CPU vs N para nanocintas y nanoanillos optimizados mediante métodos no periódicos (color negro) y periódicos (color verde).



nado es azul oscuro, para $N_c = 2$ es rojo, para $N_c = 3$ es verde, para $N_c = 4$ es magenta, para $N_c = 5$ es azul claro, y para $N_c = 6$ es gris. Asimismo, para las figuras donde la variable independiente es N_a o N_a^{-1} , los diferentes valores de N_b se representan con distintos tipos de símbolos, de tal modo que para nanoestructuras con $N_b = 1$ el tipo de símbolo seleccionado es una aspa (\times), para $N_b = 2$ es un cuadrado sin relleno (\square), para $N_b = 3$ es un círculo con relleno (\bullet), para $N_b = 4$ es un triángulo sin relleno (\triangle), para $N_b = 5$ es un triángulo con relleno (\blacktriangle), y para $N_b = 6$ es un rombo con relleno (\blacklozenge). No obstante, se especificarán los casos concretos donde el convenio no se ajuste al estándar.

En la presente Subsección analizaremos la evolución con el tamaño de las diversas nanoestructuras optimizadas. En particular, estudiaremos los límites macroscópicos de estas nanoestructuras para diferentes magnitudes energéticas y los compararemos, cuando sea posible, con los encontrados para el cristal ideal. Así, estudiaremos los límites de cadena lineal infinita ($N_a \rightarrow \infty$), de planos infinitos ($N_a \rightarrow \infty$ y $N_b \rightarrow \infty$ o $N_c \rightarrow \infty$) y, por último, el límite de cristal ideal infinito ($N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$ y $N_c \rightarrow \infty$). El objetivo que se persigue no es otro que comprobar la fiabilidad de nuestro model

periódico, en función de su capacidad para reproducir los límites infinitos, así como comprobar la evolución con el tamaño de los resultados obtenidos mediante las simulaciones.

Debemos especificar una notación para un conjunto de magnitudes energéticas asociadas a valores límite de los parámetros (N_a, N_b, N_c) . La energía promedio por unidad fórmula para el límite de longitud infinita, $N_a \rightarrow \infty$, se denotará por $\bar{E}(\infty, N_b, N_c)$, mientras que para los límites de planos infinitos se denotará por $\bar{E}(\infty, \infty, N_c)$ y $\bar{E}(\infty, N_b, \infty)$, indicadas para los planos infinitos que surgen de alcanzar los límites $N_a \rightarrow \infty$ y $N_b \rightarrow \infty$ en el primero, y $N_a \rightarrow \infty$ y $N_c \rightarrow \infty$ en el segundo. La energía promedio por unidad fórmula para el límite de cristal ideal se denotará por $\bar{E}(\infty, \infty, \infty) = \bar{E}(\text{cristal})$.

Esta Subsección se dividirá en dos Apartados. En el primero, analizaremos los valores límite para las nanoestructuras optimizadas partiendo de la fase B4. En el segundo, haremos lo propio para la fase B1. Además, en cada parte discutiremos la variación de los parámetros de red y de las magnitudes energéticas definidas con respecto a los parámetros N_a , N_b y N_c .

1.5.2.1. Nanoestructuras tipo B4

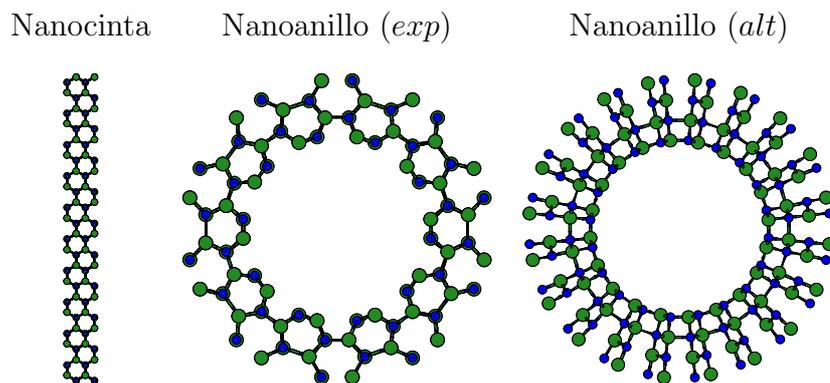
La Fig. 1.14 presenta un ejemplo de las nanoestructuras pseudoperiódicas tipo Würtzita que han sido simuladas mediante el programa `cluster` para el AlN. Aunque el eje del anillo coincide con el eje cristalográfico $0b$ en los nanoanillos que se generan experimentalmente, se han propuesto unos nanoanillos alternativos para los que el eje del anillo coincide con el eje cristalográfico $0c$.²³ Esto nos ha permitido comparar la estabilidad relativa de ambos tipos de nanoanillos, comprobándose que para valores idénticos de los parámetros N_b y N_c los nanoanillos experimentales son los más estables.²⁴ Por tanto, en lo que sigue nos referiremos exclusivamente a los nanoanillos de AlN experimentales.

En la Tabla 1.2 se presentan los valores de los parámetros de red para nanoestructuras periódicas optimizadas partiendo de nanocintas y nanoanillos en la fase B4. En esta fase, como indicamos con anterioridad, las variables

²³Para simular los nanoanillos alternativos mediante `cluster` deben intercambiarse las columnas de la matriz \mathbf{Q} , introducida en la Subsección 1.5.1, correspondientes a las direcciones de los ejes $0b$ y $0c$ que presentan las celdas ortogonales de la fase B4. De este modo, el eje del anillo coincida con el eje paramétrico $0y$, tal y como se indicó en la Subsección 1.3.1.

²⁴Cuando $N_c > N_b$ los nanoanillos alternativos suelen ser más estables que los experimentales. La razón es tremendamente intuitiva ya que, si suponemos que los nanoanillos se generan mediante el autoenrollamiento de las nanocintas, siempre resulta energéticamente más favorable realizar el doblado de las nanocintas en la dirección más estrecha. Además, esta tendencia se ve favorecida para pequeñas longitudes de las nanocintas.

Figura 1.14: Nanoestructuras pseudoperiódicas tipo Würtzita en las que $N_a = 10$ y $N_b = N_c = 2$. La etiqueta *exp* hace referencia a los nanoanillos experimentales, mientras que la etiqueta *alt* hace lo propio con los nanoanillos alternativos en los que el eje del anillo coincide con el eje cristalográfico $0c$.



optimizables de la SEP pertenecen al conjunto formado por (L, W, T) y la coordenada interna respecto al eje $0y$ ²⁵ para todos los átomos de N del motivo. Con respecto a la variación de las coordenadas internas, es importante notar que, debido al momento dipolar que presenta la celda unidad de esta fase, las optimizaciones en que se fija z_N acorde al valor simulado en el cristal periódico muestran un patrón divergente con el tamaño. Cuando se relaja esta coordenada y, por tanto, se incluye en la optimización, su valor óptimo resulta estar muy próximo a $z_N = 0$, minimizando el momento dipolar.²⁶

Tanto para las nanocintas como para los nanoanillos, los parámetros de red (a, b, c) son función de los parámetros (N_a, N_b, N_c) que determinan los tamaños de las nanoestructuras. Además, se pueden encontrar patrones de conducta en las variaciones de estos parámetros de red con (N_a, N_b, N_c) , ya que se encuentran correlacionados. Así, en el caso de las nanocintas, los parámetros de red a y c aumentan al aumentar N_b y/o N_c , salvo la variación con N_c , que presenta un máximo para $N_c = 4$ con $N_b \geq 3$, mientras que el parámetro de red b aumenta con N_c y disminuye con el aumento de N_b . En el caso de los nanoanillos, los parámetros a y c se incrementan, así como el

²⁵Los sistemas de referencia cartesianos para las nanocintas y los nanoanillos son los descritos en la Sección 1.3. Además, como las celdas unidad para ambas fases son ortogonales, las direcciones de los ejes cartesianos de las nanocintas coinciden con las de los ejes cristalográficos. De este modo, con la elección de la Subsección 1.3.2 se cumplen las identidades entre ejes: $0x = 0a$, $0y = 0b$ y $0z = 0c$.

²⁶Retornaremos en la Sección 1.6 sobre el valor genuino de $z_N = 0$ para nanoestructuras B4 optimizadas.

Tabla 1.2: Parámetros de red optimizados para nanocintas y nanoanillos de AlN tipo B4 con $N_a = 200$.

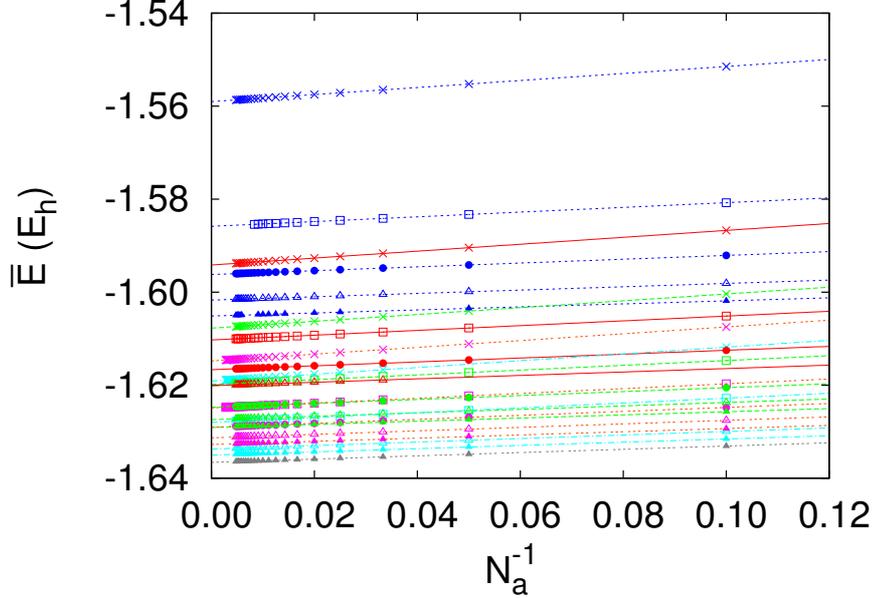
		NANOCINTAS			NANOANILLOS		
N_b	N_c	$a (a_0)$	$b (a_0)$	$c (a_0)$	$a (a_0)$	$b (a_0)$	$c (a_0)$
1	1	9.7100	6.7846	5.4842	9.6671	6.7873	5.4846
2	1	10.0535	6.7843	5.6502	10.0093	6.7862	5.6503
3	1	10.2116	6.7597	5.7260	10.1668	6.7614	5.7259
4	1	10.3029	6.7437	5.7697	10.2577	6.7453	5.7696
5	1	10.3626	6.7329	5.7983	10.3172	6.7344	5.7981
1	2	9.8163	7.0432	5.7293	9.6862	7.0462	5.7277
2	2	10.1056	7.0226	5.8669	9.9726	7.0244	5.8652
3	2	10.2364	6.9909	5.9284	10.1019	6.9925	5.9267
4	2	10.3112	6.9710	5.9636	10.1759	6.9725	5.9619
5	2	10.3599	6.9578	5.9865	10.2241	6.9592	5.9848
1	3	9.8748	7.1691	5.7529	9.6605	7.1714	5.7498
2	3	10.1368	7.1358	5.8848	9.9181	7.1368	5.8816
3	3	10.2543	7.1002	5.9434	10.0335	7.1008	5.9403
4	3	10.3212	7.0781	5.9770	10.0995	7.0786	5.9738
5	3	10.3647	7.0635	5.9988	10.1423	7.0639	5.9956
1	4	9.9041	7.2425	5.7602	9.6081	7.2431	5.7551
2	4	10.1514	7.2017	5.8885	9.8500	7.2010	5.8835
3	4	10.2616	7.1638	5.9455	9.9580	7.1626	5.9404
4	4	10.3246	7.1404	5.9780	10.0197	7.1391	5.9730
5	4	10.3655	7.1250	5.9991	10.0592	7.1240	5.9940
1	5	9.9215	7.2906	5.7633	9.5463	7.2887	5.7559
2	5	10.1596	7.2451	5.8893	9.7784	7.2417	5.8820
3	5	10.2656	7.2055	5.9451	9.8818	7.2018	5.9379
4	5	10.3260	7.1814	5.9770	9.9411	7.1774	5.9698
5	5	10.3652	7.1654	5.9976	9.9792	7.1614	5.9906

parámetro b decrece, al aumentar el valor de N_b . Sin embargo, el comportamiento con N_c es más complejo. El parámetro a decrece con el aumento de N_c , salvo para el caso $(N_b = 1, N_c = 1)$ en el que su valor es ligeramente menor que el obtenido con $(N_b = 1, N_c = 2)$. El parámetro b , sin embargo, es siempre creciente. Por último, el parámetro c comienza aumentando con el incremento de N_c , pero alcanza valores máximos en $N_c = 4, 4, 3, 3$ y $N_b = 2, 3, 4, 5$, respectivamente. Asimismo, la proximidad de los valores para $(N_b = 1, N_c = 4)$ y $(N_b = 1, N_c = 5)$ hace pensar que este último sea también un máximo. Existe, no obstante, un suceso significativo: el parámetro de red b , que determina la longitud del eje cristalográfico $0b$ toma valores muy alejados del valor para la celda unidad de partida ($9.4093 a_0$), en comparación con los valores asumidos para los parámetros a y c . Una posible justificación puede encontrarse en relación directa con la distorsión de la estructura tetraédrica a una estructura prácticamente plana, lo que conllevaría una contracción de la distancia entre los planos de Al y N y la consiguiente reducción de las dimensiones de la celda unidad en esa dirección. Cabe esperar que, a medida que $N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$ y $N_c \rightarrow \infty$, los parámetros de red (a, b, c) tiendan a los valores del cristal ideal ($a = 10.1924 a_0$, $b = 9.4093 a_0$, $c = 5.8846 a_0$), aunque debido a las alteraciones en las coordenadas internas del motivo es posible que existan ligeras discrepancias.

En las Figs. 1.15 y 1.16 se presenta la variación de la energía promedio por unidad fórmula, \bar{E} , frente al inverso de N_a para nanocintas y nanoanillos, respectivamente. Las diferencias entre ambas figuras son claras. Mientras que para las nanocintas observamos un comportamiento lineal, para los nanoanillos aparece un comportamiento no lineal que indica la entrada en juego de componentes energéticas de diferente naturaleza. En el caso de las nanocintas, podemos expresar \bar{E} como,

$$\bar{E}(N_a, N_b, N_c) = \bar{E}(\infty, N_b, N_c) + A/N_a, \quad (1.196)$$

donde $A = A(N_b, N_c)$ es un parámetro ajustable. La energía de una nanocinta es inversamente proporcional a su volumen, $V = LWT$. Una posible interpretación de la partición de la energía de la ecuación anterior consiste en suponer que nuestras nanocintas son aproximadamente cadenas monodimensionales, algo pausable ya que $N_a \gg N_b > N_c$ para la mayoría de los casos, por lo que la energía promedio por unidad fórmula será inversamente proporcional a la longitud, L . Entonces, como la energía electrostática es una serie *condicionalmente convergente* [88] que prevalece sobre los potenciales de corto rango, para $N_a \rightarrow \infty$ tenderá al valor asociado a la constante de Madelung de un cristal monodimensional formado por dos iones de distinta naturaleza, que podemos relacionar con $\bar{E}(\infty, N_b, N_c)$. En el caso de los

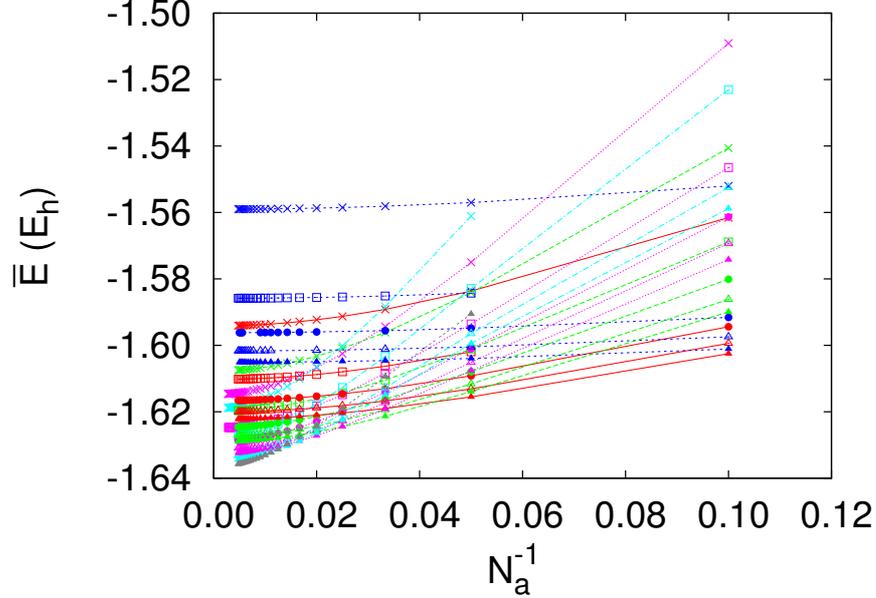
Figura 1.15: \bar{E} vs N_a^{-1} para nanocintas tipo B4 de AlN.

nanoanillos, se ha encontrado una expresión analítica más compleja para el ajuste,

$$\bar{E}(N_a, N_b, N_c) = \bar{E}(\infty, N_b, N_c) + A/N_a + B/N_a^2 + C/N_a^3 + D/N_a^4, \quad (1.197)$$

donde A , B , C y D son parámetros que dependen de los valores de N_b y N_c . Aunque se probaron otras particiones con una interpretación física más sencilla, como la propuesta en [89] para partículas coloidales, el mejor ajuste de los resultados se obtuvo mediante esta aproximación polinómica. No obstante, podemos interpretar que la presencia de términos de grado 2 y superiores en N_a están asociados a contribuciones energéticas cualitativamente diferentes a las de las nanocintas. Estas contribuciones pueden identificarse clásicamente con las energías de superficie y deformación de las nanocintas al generar los nanoanillos, donde las primeras están relacionadas con la reducción del área superficial y las segundas con el coste energético que supone el doblado de las nanocintas.

A partir de los ajustes descritos en las Ecs. 1.196 y 1.197 es posible encontrar por extrapolación el valor de $\bar{E}(\infty, N_b, N_c)$ asociado a unos valores definidos del ancho (N_b) y del espesor (N_c), tanto para nanocintas como para nanoanillos. En la Tabla 1.3 se presentan estos valores. De esta Tabla se

Figura 1.16: \bar{E} vs N_a^{-1} para nanoanillos tipo B4 de AlN.

deducen importantes conclusiones. En primer lugar, $\bar{E}(\infty, N_b, N_c)$ es función de los parámetros N_b y N_c , tal que un incremento de cualquiera de ellos supone el consecuente incremento en la energía. Adicionalmente, $\bar{E}(\infty, N_b, N_c)$ presenta valores muy semejantes para cintas y anillos, asumiéndose que la diferencia entre estas energías puede ser debida al error cometido en los ajustes y, cómo no, al posible error numérico introducido por el método computacional. Esto nos indica, sin lugar a dudas, que para el límite $N_a \rightarrow \infty$ ambas estructuras son equivalentes. De las Ecs. 1.108 se deduce que la longitud de una nanoestructura, L , es función del parámetro N_a . Por tanto, cuando $N_a \rightarrow \infty$ la longitud del anillo tiende a infinito y, consecuentemente, el radio también tiende a infinito, $L \rightarrow \infty$. Geométricamente no existe diferencia entre una nanocinta de longitud infinita y un nanoanillo de radio infinito cuya curvatura local tiende a cero, por lo que ambas nanoestructuras límite tienden al mismo valor para la energía promedio. Por último, debemos notar que, a medida que se incrementan los valores de N_b y N_c , la energía promedio se aproxima al valor obtenido para el cristal ideal ($-1.6465 E_h$).

En las Tablas 1.4 y 1.5 se presentan los valores $\bar{E}(\infty, \infty, N_c)$ y $\bar{E}(\infty, N_b, \infty)$ para nanocintas y nanoanillos correspondientes a los casos límite ($N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$) y ($N_a \rightarrow \infty$, $N_c \rightarrow \infty$), respectivamente. Estos valores se obtienen

Tabla 1.3: Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ (cadena lineal infinita $0x$).

		$\bar{E}(\infty, N_b, N_c) (E_h)$	
N_b	N_c	B4-nanocintas	B4-nanoanillos
1	1	-1.5588	-1.5590
1	2	-1.5942	-1.5941
1	3	-1.6077	-1.6077
1	4	-1.6148	-1.6147
1	5	-1.6191	-1.6190
2	1	-1.5856	-1.5861
2	2	-1.6103	-1.6103
2	3	-1.6199	-1.6198
2	4	-1.6249	-1.6248
2	5	-1.6280	-1.6279
3	1	-1.5962	-1.5962
3	2	-1.6167	-1.6167
3	3	-1.6248	-1.6247
3	4	-1.6291	-1.6292
3	5	-1.6317	-1.6317
4	1	-1.6017	-1.6017
4	2	-1.6201	-1.6201
4	3	-1.6274	-1.6274
4	4	-1.6313	-1.6312
4	5	-1.6337	-1.6337
5	1	-1.6051	-1.6051
5	2	-1.6223	-1.6225
5	3	-1.6291	-1.6290
5	4	-1.6328	-1.6327
5	5	-1.6350	-1.6350
5	6	-1.6366	-1.6364

Tabla 1.4: Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ y $N_b \rightarrow \infty$ (plano infinito $0xy$).

$E(\infty, \infty, N_c) (E_h)$		
N_c	B4-nanocintas	B4-nanoanillos
1	-1.6193	-1.6189
2	-1.6311	-1.6311
3	-1.6361	-1.6360
4	-1.6387	-1.6386
5	-1.6404	-1.6404

Tabla 1.5: Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ y $N_c \rightarrow \infty$ (plano infinito $0xz$).

$\bar{E}(\infty, N_b, \infty) (E_h)$		
N_b	B4-nanocintas	B4-nanoanillos
1	-1.6374	-1.6373
2	-1.6411	-1.6410
3	-1.6429	-1.6428
4	-1.6439	-1.6438
5	-1.6447	-1.6444

a partir de $\bar{E}(\infty, N_b, N_c)$ sin más que ajustar esta energía respecto a N_b permaneciendo N_c constante, o respecto a N_c permaneciendo N_b constante. El ajuste llevado a cabo para ambos planos presenta la misma forma funcional,

$$\bar{E}(\infty, \infty, N_c) = \bar{E}(\infty, N_b, N_c) + A/N_b + B/N_b^2, \quad (1.198)$$

con una expresión análoga para la función de N_c . Asimismo, A y B son parámetros empíricos que dependen de N_c para el plano $0xy$, así como de N_b para el plano $0xz$. De nuevo estas Tablas 1.4 y 1.5 muestran que las energías promedio para nanocintas y nanoanillos son semejantes, lo que pone de relieve la equivalencia de ambas estructuras. Además, a medida que se incrementa el valor de N_c para el plano $0xy$ y el de N_b para el plano $0xz$, la energía promedio tiende al valor límite del cristal ideal de AlN en la fase B4.

Finalmente, analizaremos el caso límite de cristal ideal ($N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$, $N_c \rightarrow \infty$). Para ello nos serviremos de las energía promedio por celda para los planos infinitos suministradas por las Tablas 1.4 y 1.5. Estas energías

pueden ajustarse a una forma funcional semejante la descrita en la Ec. 1.198:

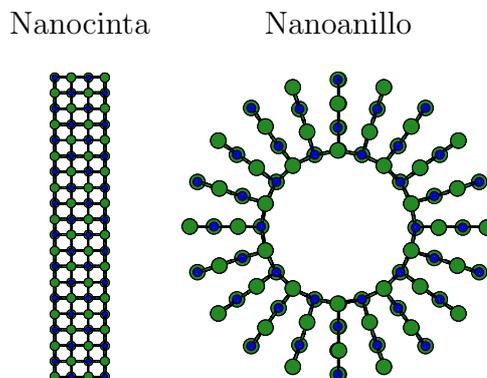
$$\bar{E}(\infty, \infty, N_c) = \bar{E}(\infty, \infty, \infty) + A/N_b + B/N_b^2, \quad (1.199)$$

con una expresión análoga para $\bar{E}(\infty, N_b, \infty)$. De nuevo, A y B son parámetros ajustables, así como $\bar{E}(\infty, \infty, \infty) = \bar{E}(crystal)$. A partir de estos ajustes obtenemos las energías $\bar{E}(crystal)$ para las nanocintas, cuyos valores son de -1.6475 y $-1.6476 E_h$, según utilizemos como punto de partida los datos obtenidos para los planos infinitos $0xy$ y $0xz$, respectivamente. Para los nanoanillos, se obtienen los valores de $-1,6472$ y $-1,6471 E_h$ para las energías $\bar{E}(crystal)$ obtenidas a partir de los planos $0xy$ y $0xz$. Es evidente que todos estos valores son semejantes entre sí y están próximos al valor calculado para el cristal de AlN en la fase B4 con los mismos potenciales interiónicos, $-1.6465 E_h$. Las diferencias entre los valores límites de las nanocintas y nanoanillos, como se indicó anteriormente, son debidas a los errores en los ajustes y a los errores numéricos intrínsecos a los métodos computacionales. Asimismo, las diferencias con respecto al valor obtenido para el cristal de AlN en la fase B4 también pueden ser debidas a las diferencias introducidas con la variación de las coordenadas del motivo. En cualquier caso, el acuerdo es bastante bueno, con errores de $1 mE_h$ y con una desviación semejante entre los límites de nanocintas y nanoanillos, así como entre estos últimos y el cristal periódico infinito.

1.5.2.2. Nanoestructuras tipo B1

La Fig. 1.17 presenta un ejemplo de las nanoestructuras pseudoperiódicas tipo NaCl que han sido simuladas mediante el programa `cluster` para el AlN. En las Tablas 1.6 y 1.7 se presentan los valores de los parámetros de red para nanoestructuras optimizadas partiendo de nanocintas y nanoanillos en la fase B1. En esta fase, como indicamos recientemente, las variables optimizables de la SEP son únicamente (L, W, T) . Nótese que en la Tabla 1.6 no aparecen ciertos valores de N_b y N_c que sí aparecen en la Tabla 1.7. Esto se debe a que para las nanocintas en la fase B1 existe una isotropía en las tres direcciones del espacio, de tal modo que al intercambiar los valores de las variables N_b y N_c no se altera la estructura, sino únicamente su orientación. Así, por ejemplo, para la nanocinta con $N_a = 200$, $N_b = 2$ y $N_c = 1$ se obtienen los valores 6.7216 , 7.1506 y $7.3586 a_0$ para los parámetros a , b y c , respectivamente. Estos mismos valores corresponden a la nanocinta con $N_a = 200$, $N_b = 1$ y $N_c = 2$ sin más que intercambiar los valores de los parámetros b y c , es decir, 6.7216 , 7.3586 y $7.1506 a_0$ para los parámetros a , b y c . Por tanto, se cumplen las identidades $a(N_a, N_b, N_c) = a(N_a, N_c, N_b)$ y $b(N_a, N_b, N_c) = c(N_a, N_c, N_b)$. Al igual que con la fase B4, tanto para las

Figura 1.17: Nanoestructuras pseudoperiódicas tipo NaCl en las que $N_a = 10$ y $N_b = N_c = 2$.



nanocintas como para los nanoanillos, los parámetros de red son función de los parámetros (N_a, N_b, N_c) que determinan el tamaño de la nanoestructura. Además, se pueden encontrar patrones de conducta similares. En el caso de las nanocintas, el parámetro de red a se incrementa al aumentar el valor de N_b y N_c , mientras que los parámetros b y c decrecen con el aumento de valor de N_b y N_c , respectivamente. Asimismo, los parámetros b y c se incrementan con el aumento en N_c y N_b , respectivamente. En el caso de los nanoanillos, el comportamiento de los parámetros b y c es análogo a lo comentado para las nanocintas, mientras que el parámetro a , que comienza incrementándose con el aumento de valor de N_b y N_c como en las nanocintas, alcanza un valor máximo para los nanoanillos con $N_c = 2$ y decrece para valores de N_c mayores. Este comportamiento está ligado a la dificultad en el doblado de la nanocinta para generar el nanoanillo correspondiente, tanto mayor con el incremento de N_c , forzando a los parámetros a y c a decrecer para que no se *rompan* los enlaces iónicos en la parte exterior del anillo. Por último, y como cabía esperar, a medida que $N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$ y $N_c \rightarrow \infty$ los parámetros de red tienden a los valores del cristal ideal $a = b = c = 7.3471 a_0$, calculados mediante los potenciales de interacción.

Para obtener los valores límite de las nanoestructuras tipo B1 se ha seguido una metodología análoga a la utilizada en el caso de las nanoestructuras tipo B4. Por lo tanto, en esta Apartado haremos mayor hincapié en las diferencias cualitativas entre los tipos de nanoestructuras que en una discusión pormenorizada de la metodología seguida.

En las Figs. 1.18 y 1.19 se presenta la variación de la energía promedio \bar{E} , frente al inverso de N_a para nanocintas y nanoanillos, respectivamente.

Tabla 1.6: Parámetros de red optimizados para nanocintas de AlN tipo B1 con $N_a = 200$.

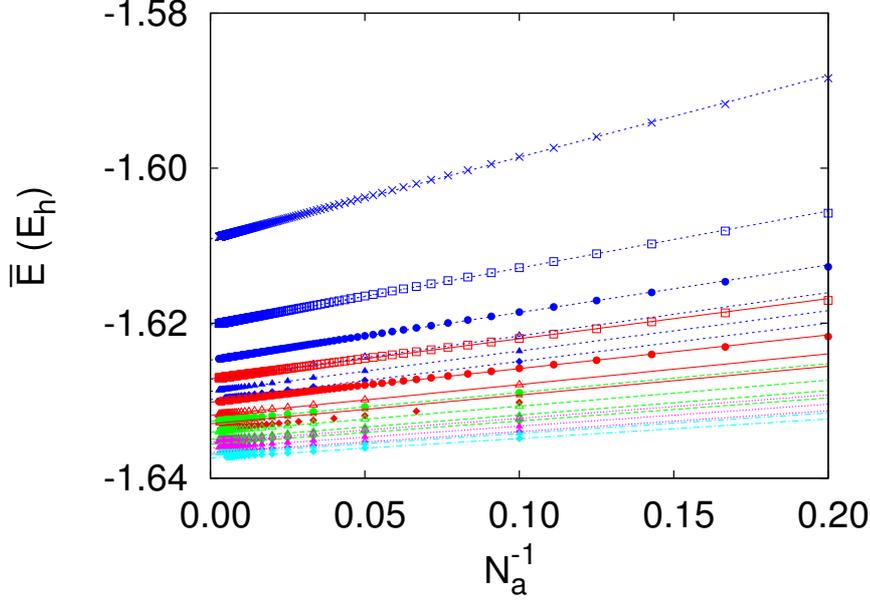
N_b	N_c	a (a_0)	b (a_0)	c (a_0)
1	1	6.5516	7.2071	7.2071
2	1	6.7216	7.1506	7.3586
3	1	6.7974	7.1105	7.4256
4	1	6.8407	7.0865	7.4639
5	1	6.8689	7.0708	7.4888
2	2	6.8776	7.2978	7.2978
3	2	6.9468	7.2538	7.3630
4	2	6.9864	7.2273	7.4002
5	2	7.0122	7.2100	7.4244
3	3	7.0132	7.3173	7.3173
4	3	7.0511	7.2897	7.3536
5	3	7.0757	7.2716	7.3771
4	4	7.0881	7.3254	7.3254
5	4	7.1121	7.3069	7.3485
5	5	7.1356	7.3298	7.3298

Análogamente a lo observado para las nanoestructuras tipo B4, las nanocintas presentan un comportamiento lineal no reproducible en el caso de los nanoanillos. Sin embargo, el comportamiento de los nanoanillos tipo B1 difiere cualitativamente del comportamiento de los nanoanillos tipo B4. Estas diferencias quedan patentes cuando se representa la energía promedio por unidad fórmula frente a el parámetro N_a , apareciendo, para la mayoría de los valores de N_b y N_c considerados, máximos locales a valores pequeños de N_a no encontrados en los nanoanillos tipo B4. La energía promedio por unidad fórmula en las nanocintas tipo B1 se ajusta a una expresión análoga a la presentada en la Ec. 1.196, con las mismas interpretaciones esgrimidas para las nanocintas tipo B4. En el caso de los nanoanillos, hemos utilizado el mismo ajuste polinómico para \bar{E} que el presentado en la Ec. 1.197 para los nanoanillos tipo B4, aunque no hemos considerado los valores de \bar{E} frente a N_a próximos al máximo local ni el propio máximo, ya que introducirían errores considerables.

En la Tabla 1.8 se presentan los valores de $\bar{E}(\infty, N_b, N_c)$, extrapolados de los ajustes anteriores. Nótese que para las nanocintas tipo B1, debido a la isotropía de las direcciones cristalográficas, las energías promedio por celda

Tabla 1.7: Parámetros de red optimizados para nanoanillos de AlN tipo B1 con $N_a = 200$.

N_b	N_c	a (a_0)	b (a_0)	c (a_0)
1	1	6.4972	7.2116	7.2084
2	1	6.6661	7.1539	7.3590
3	1	6.7414	7.1136	7.4257
4	1	6.7844	7.0895	7.4637
5	1	6.8124	7.0737	7.4884
1	2	6.5693	7.3574	7.1404
2	2	6.7231	7.2960	7.2870
3	2	6.7915	7.2519	7.3520
4	2	6.8306	7.2254	7.3891
5	2	6.8560	7.2080	7.4132
1	3	6.5579	7.4170	7.0857
2	3	6.7051	7.3540	7.2285
3	3	6.7705	7.3083	7.2918
4	3	6.8080	7.2807	7.3279
5	3	6.8323	7.2626	7.3513
1	4	6.5238	7.4458	7.0439
2	4	6.6678	7.3819	7.1842
3	4	6.7319	7.3353	7.2464
4	4	6.7686	7.3071	7.2819
5	4	6.7925	7.2886	7.3050
1	5	6.4834	7.4593	7.0077
2	5	6.6262	7.3948	7.1465
3	5	6.6899	7.3476	7.2080
4	5	6.7263	7.3190	7.2432
5	5	6.7501	7.3003	7.2660

Figura 1.18: \bar{E} vs N_a^{-1} para nanocintas tipo B1 de AlN.

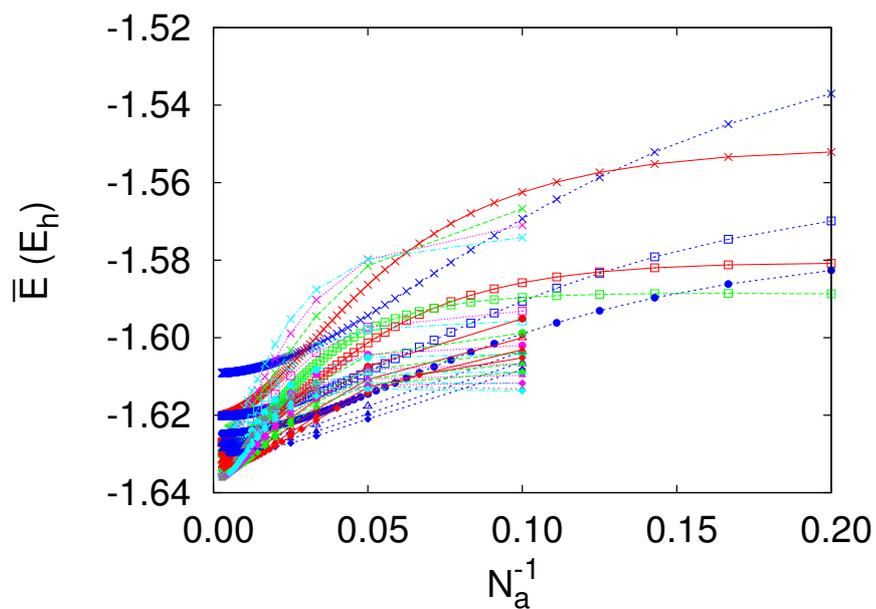
son iguales en los casos en que se intercambian los valores entre N_b y N_c . De nuevo, en el límite $N_a \rightarrow \infty$ ambas estructuras son equivalentes, asumiéndose que la diferencia entre energías es debida a los errores de ajuste, así como a los errores numéricos introducidos por la simulación computacional. A medida que se incrementan los valores de N_b y N_c , la energía promedio se aproxima al valor del cristal de AlN en la fase B1 ($-1.6428 E_h$).

En las Tablas 1.9 y 1.10 se presentan los valores $\bar{E}(\infty, \infty, N_c)$ y $\bar{E}(\infty, N_b, \infty)$ para nanocintas y nanoanillos correspondientes a los casos límite ($N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$) y ($N_a \rightarrow \infty$, $N_c \rightarrow \infty$), respectivamente. El ajuste llevado a cabo para ambos planos infinitos es idéntico al presentado en la Ec. 1.198. Sin embargo, los planos infinitos $0xz$ y $0yz$ para nanoestructuras tipo B1 son equivalentes. En el caso de los nanocintas, los valores de las energías $\bar{E}(\infty, \infty, N_c)$ y $\bar{E}(\infty, N_b, \infty)$ son idénticas cuando $N_b = N_c$. En el caso de los nanoanillos, aparecen diferencias entre unas y otras, aunque el origen de las mismas radica fundamentalmente en el peor ajuste que presentan las energías promedio por unidad fórmula para el límite de longitud infinita.

Finalmente, analizaremos el caso límite de cristal ideal. Utilizando una forma funcional análoga a la presentada en la Ec. 1.199 para el ajuste de los datos de las Tablas 1.9 y 1.10, obtenemos el valor de $-1.6422 E_h$ pa-

Tabla 1.8: Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ (cadena lineal infinita $0x$).

		$E(\infty, N_b, N_c) (E_h)$	
N_b	N_c	B1-nanocintas	B1-nanoanillos
1	1	-1.6091	-1.6091
1	2	-1.6202	-1.6204
1	3	-1.6248	-1.6247
1	4	-1.6275	-1.6271
1	5	-1.6288	-1.6293
2	1	-1.6202	-1.6202
2	2	-1.6272	-1.6273
2	3	-1.6302	-1.6302
2	4	-1.6319	-1.6319
2	5	-1.6330	-1.6336
3	1	-1.6248	-1.6247
3	2	-1.6302	-1.6302
3	3	-1.6327	-1.6326
3	4	-1.6341	-1.6342
3	5	-1.6350	-1.6356
4	1	-1.6275	-1.6272
4	2	-1.6319	-1.6319
4	3	-1.6341	-1.6340
4	4	-1.6353	-1.6353
4	5	-1.6361	-1.6363
5	1	-1.6288	-1.6288
5	2	-1.6330	-1.6330
5	3	-1.6350	-1.6349
5	4	-1.6361	-1.6361
5	5	-1.6369	-1.6370
6	1	-1.6299	-1.6298
6	2	-1.6337	-1.6338
6	3	-1.6356	-1.6356
6	4	-1.6367	-1.6374
6	5	-1.6374	-1.6382

Figura 1.19: \bar{E} vs N_a^{-1} para nanoanillos tipo B1 de AlN.Tabla 1.9: Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ y $N_b \rightarrow \infty$ (plano infinito $0xy$).

$E(\infty, \infty, N_c) (E_h)$		
N_c	B1-nanocintas	B1-nanoanillos
1	-1.6353	-1.6353
2	-1.6375	-1.6375
3	-1.6388	-1.6388
4	-1.6396	-1.6402
5	-1.6401	-1.6404
6	-1.6404	

Tabla 1.10: Límite macroscópico de la energía promedio de nanocintas y nanoanillos de AlN cuando $N_a \rightarrow \infty$ y $N_c \rightarrow \infty$ (plano infinito $0xz$).

$E(\infty, N_b, \infty) (E_h)$		
N_b	B1-nanocintas	B1-nanoanillos
1	-1.6353	-1.6358
2	-1.6375	-1.6382
3	-1.6388	-1.6397
4	-1.6396	-1.6398
5	-1.6401	-1.6403
6	1.6404	-1.6421

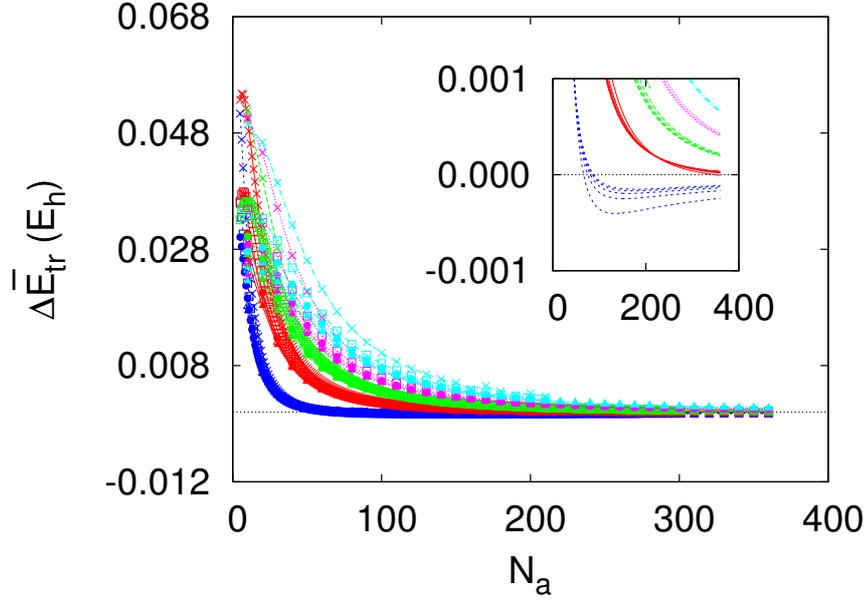
ra $\bar{E}(cristal)$ de las nanocintas. Para los nanoanillos se obtiene el valor de $-1.6434 E_h$ en ambos casos, aunque los ajustes no son muy precisos debido a los problemas comentados con anterioridad. Las diferencias entre los valores límite de las nanocintas y los nanoanillos son debidas a los errores de ajuste, así como a los errores numéricos de la simulación computacional. Además, las $\bar{E}(cristal)$ son próximas al valor obtenido para la energía por celda del cristal ideal con los mismos potenciales de par, $-1.6428 E_h$, con un error muy similar al obtenido en las nanoestructuras tipo B4. De hecho, y como cabría suponer, las nanocintas presentan una $\bar{E}(cristal)$ más próxima al límite de cristal ideal infinito que los nanoanillos.

1.5.3. Equilibrios de interconversión nanocinta \rightleftharpoons nanoanillo

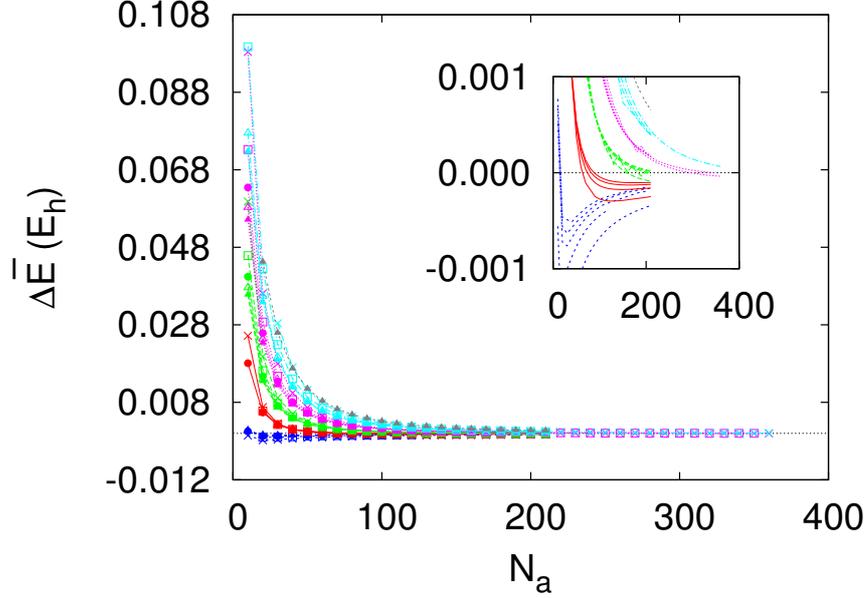
En esta Subsección analizaremos en detalle los valores críticos de los parámetros de tamaño (N_a, N_b, N_c) para los que los nanoanillos pasan a ser más estables que las nanocintas. Estos valores críticos nos suministran los tamaños a partir de los cuales los nanoanillos son termodinámicamente más estables que las nanocintas. No debemos olvidar, no obstante, que no estamos realizando ninguna valoración sobre la cinética de los posibles *equilibrios de interconversión*.

Para encontrar los valores críticos de (N_a, N_b, N_c) es útil definir una nueva magnitud energética para las nanoestructuras periódicas, que denominaremos abreviadamente como *diferencia de energía promedio por unidad fórmula*, y que se define mediante la expresión:

$$\Delta\bar{E}(N_a, N_b, N_c) = \bar{E}_{ring}(N_a, N_b, N_c) - \bar{E}_{belt}(N_a, N_b, N_c), \quad (1.200)$$

Figura 1.20: $\Delta\bar{E}$ vs N_a para nanoestructuras optimizadas tipo B1 de AlN.

donde \bar{E}_{belt} y \bar{E}_{ring} son las energías promedio por unidad fórmula para nanocintas y nanoanillos equivalentes (con valores iguales para N_a , N_b y N_c , así como de N por la elección de las celdas) y obtenidos a partir de la misma fase. Una posible partición intuitiva de la diferencia de energía promedio por unidad fórmula viene dada por $\Delta\bar{E} = \Delta\bar{E}_{deform} + \Delta\bar{E}_{electro}$. La contribución energética de deformación, $\Delta\bar{E}_{deform}$, puede interpretarse como la *tensión anular* que presentan los nanoanillos, de tal modo que a mayor tensión mayor será esta contribución. La energía de deformación depende del largo, L , y el espesor, T , correspondientes a las direcciones $0x$ y $0z$ mapeadas. Como se mostró en la Sección 1.3, L y T dependen, a su vez, de los parámetros N_a y N_c , respectivamente. Además, $\Delta\bar{E}_{deform}$ varía inversamente con la longitud, es decir, a medida que se incrementa N_a la contribución de deformación es menos importante. Con respecto al espesor, $\Delta\bar{E}_{deform}$ varía proporcionalmente, aunque esta dependencia sólo es importante para valores pequeños de N_a , ya que en el límite $N_a \rightarrow \infty$ los nanoanillos son geoméricamente equivalentes a las nanocintas y la contribución de deformación tiende a anularse. La diferencia de energía promedio por celda no puede explicarse únicamente en base a esta contribución, por lo que se debe añadir en la partición una contribución de diferente naturaleza $\Delta\bar{E}_{electro}$, que denominaremos contribu-

Figura 1.21: $\Delta\bar{E}$ vs N_a para nanoestructuras optimizadas tipo B4 de AlN.

ción electrostática, y está asociada a las diferencias en los parámetros de red entre nanocintas y nanoanillos, así como a los posibles momentos dipolares, etc ...

En las Figs. 1.20 y 1.21 se presenta, para las fases B1 y B4, la diferencia de energía promedio por unidad fórmula, $\Delta\bar{E}$, frente al parámetro N_a para diversos valores de N_b y N_c . Asimismo, la Tabla 1.11 presenta los valores críticos de (N_a, N_b, N_c) para los que se produce la interconversión. Con la información disponible se pueden extraer importantes conclusiones que pasamos a comentar:

1. En primer lugar, la curva $\Delta\bar{E}$ vs N_a de las nanoestructuras optimizadas tipo B1 presenta un máximo local (excepto para $N_c = 1$) antes del cruce nanocinta→nanoanillo donde se alcanza la mayor estabilidad para las nanocintas frente a los nanoanillos. Sin embargo, este comportamiento no se reproduce para las nanoestructuras optimizadas tipo B4, donde no se observan estos máximos locales. La presencia de estos máximos locales no tiene su origen en la contribución de deformación, $\Delta\bar{E}_{deform}$, ya que dicha contribución pronostica un comportamiento monótonamente decreciente para la curva $\Delta\bar{E}$ vs N_a . Además, existe una relación directa entre la presencia de estos máximos y el comportamiento diferencial de las energías promedio por

Tabla 1.11: Valores críticos para la interconversión nanocinta \rightleftharpoons nanoanillo de nanoestructuras optimizadas tipo B1 y B4 de AlN.

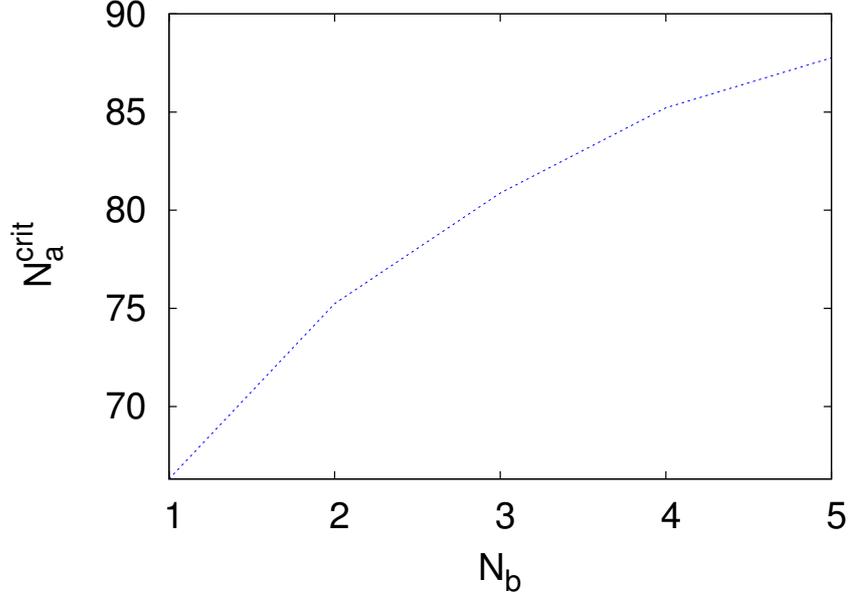
Tipo B1			Tipo B4														
N_c	N_b	N_a	N_c	N_b	N_a	N_c	N_b	N_a	N_c	N_b	N_a	N_c	N_b	N_a			
1	1	66-67	2	1	340-350	1	1	8-9	2	1	62-63	3	1	157-158	4	1	294-295
1	2	75-76	2	2	> 360	1	2	6-11	2	2	73-74	3	2	184-185	4	2	344-345
1	3	80-81	2	3	> 360	1	3	10-12	2	3	81-82	3	3	205-206	4	3	> 360
1	4	80-90	2	4	> 360	1	4	11-13	2	4	87-88	3	4	220-230	4	4	> 360
1	5	80-90	2	5	> 360	1	5	13-14	2	5	> 360	3	5	230-240	4	5	> 360

unidad fórmula para los nanoanillos tipo B1 respecto de los tipo B4 (ver Figs. 1.16 y 1.19).

- Los valores críticos de N_a correspondientes al proceso de interconversión nanocinta \rightleftharpoons nanoanillo dependen de los valores de N_b y N_c . La variación en los valores críticos de N_a es mayor cuando únicamente permitimos la variación en los valores de N_c que cuando permitimos la variación exclusiva de N_b . Esto concuerda con lo esperado, si tenemos en cuenta que los nanoanillos se forman a partir de las nanocintas por un proceso de autoenrollamiento. El *doblado* de las nanocintas es mucho más difícil cuando incrementamos el espesor de la mismas, pero el incremento en dificultad es aproximadamente lineal cuando incrementamos el ancho. De hecho, como se describió en la Sección 1.3, en el mapeado del espacio cartesiano de las nanocintas para generar los nanoanillos el eje cartesiano $0y$ permanece invariante. Como nuestras celdas unidad son ortogonales, dicho eje coincide con el eje cristalográfico $0b$, por lo que no es de extrañar la menor dificultad de doblado cuando incrementamos N_b que cuando incrementamos N_c .
- La interconversión de las nanocintas a los nanoanillos tipo B4 aparece a menores energías y con menores valores de los parámetros de tamaño (N_a, N_b, N_c) que la interconversión para nanoestructuras tipo B1. De hecho, estas observaciones pueden explicar por qué en las síntesis experimentales se han encontrado mayoritariamente nanoanillos en la fase B4.

En las Figs. 1.22 y 1.23 se presentan los valores críticos de N_a para la interconversión nanocinta \rightleftharpoons nanoanillo de las fases tipo B1 y B4, N_a^{crit} , frente a los valores de N_b , para N_c constante. Estos N_a^{crit} se han obtenido por interpolación de los datos de la Tabla 1.11 mediante un ajuste lineal. A

Figura 1.22: N_a^{crit} vs N_b para nanoestructuras optimizadas tipo B1 de AlN con $N_c = 1$.



partir de estas Figuras parecen más evidentes las conclusiones obtenidas para el equilibrio de interconversión; así, por ejemplo, en la Fig. 1.23 es evidente que el incremento de N_a^{crit} con N_c es mucho mayor que con N_b .

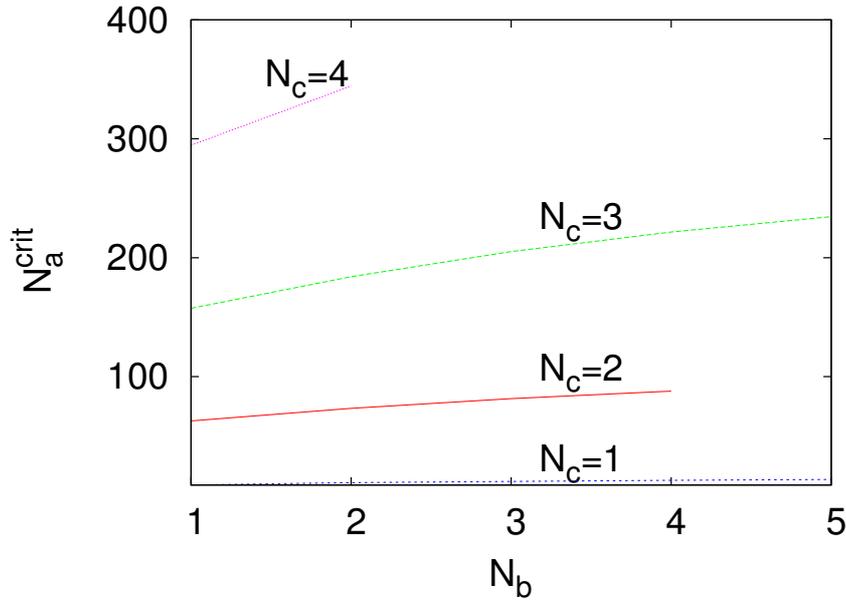
1.5.4. Transiciones de fase $B4 \rightleftharpoons B1$

Para concluir con el estudio comparativo de las nanocintas y nanoanillos de AlN en las fases tipo B1 y B4 analizaremos las diferencias en las energías promedio por unidad fórmula para nanoestructuras equivalentes (idénticos N_a , N_b y N_c) de ambas fases, es decir, las posibles transiciones de fase $B4 \rightleftharpoons B1$ para nanocintas y nanoanillos. Podemos definir dos nuevas magnitudes energéticas para las nanocintas y los nanoanillos de AlN, que denominaremos simplificadaamente como *diferencia de energía promedio para la transición*, $\Delta \bar{E}_{tr}$,

$$\Delta \bar{E}_{tr} = \bar{E}(B1) - \bar{E}(B4), \quad (1.201)$$

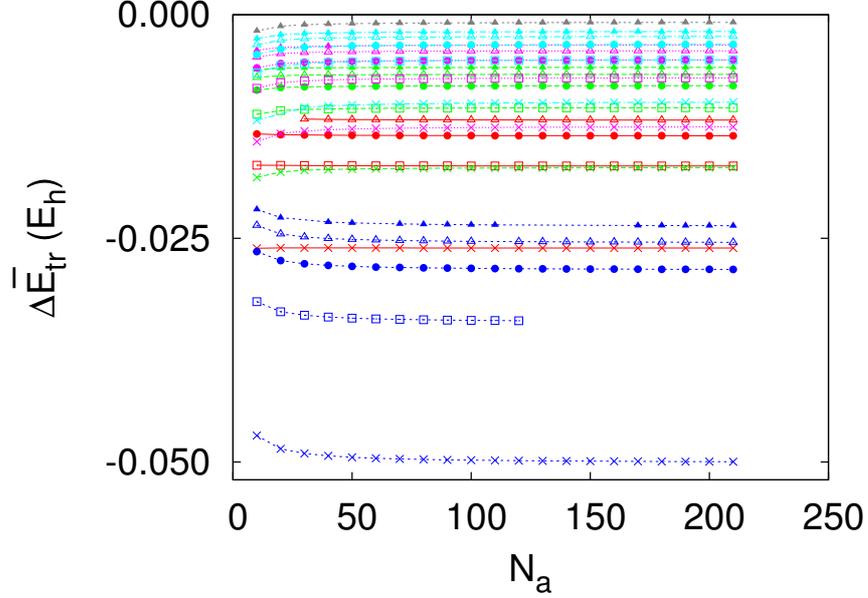
donde $\bar{E}(B1)$ y $\bar{E}(B4)$ son las energías promedio por unidad fórmula para las nanoestructuras equivalentes tipo B1 y B4, respectivamente. De este modo,

Figura 1.23: N_a^{crit} vs N_b para nanoestructuras optimizadas tipo B4 de AlN con $N_c = 1, 2, 3, 4$.



si $\Delta \bar{E}_{tr} < 0$ la nanoestructura en la fase tipo B1 es termodinámicamente más estable que en la fase tipo B4, si $\Delta \bar{E}_{tr} > 0$ es la nanoestructura tipo B4 la más estable y $\Delta \bar{E}_{tr} = 0$ implica la misma energía para ambas nanoestructuras. En las Figs. 1.24 y 1.25 se presenta la diferencia de energía promedio para ambas fases frente a N_a para las nanocintas (Fig. 1.24) y los nanoanillos (Fig. 1.25). Las conclusiones más importantes que pueden extraerse en base a los resultados se presentan a continuación:

1. La $\Delta \bar{E}_{tr}$ es función del tamaño (N_a , N_b , N_c) de las nanoestructuras consideradas.
2. Para las nanocintas, en todos los casos considerados la fase tipo B1 es más estable que la fase tipo B4. Este fenómeno está en contradicción con la estabilidad para las fases cristalinas B1 y B4 del AlN. Sin embargo, a medida que se incrementa el tamaño de las nanoestructuras la $\Delta \bar{E}_{tr}$ aumenta (es decir, se hace menos negativa), indicando que la diferencia de estabilidad entre ambas fases decrece a favor de la B4. Además, la dependencia de $\Delta \bar{E}_{tr}$ con N_a es pequeña en comparación con la dependencia con N_b y N_c . Esto indica claramente que la longitud de las nanoestructuras no tiene un papel muy

Figura 1.24: $\Delta\bar{E}_{tr}$ vs N_a para las nanocintas de AlN.

importante en la diferencia de estabilidad de las nanocintas, mientras que los incrementos en el ancho y espesor son los que juegan un papel decisivo en esta diferencia de estabilidad. Extrapolando el comportamiento de la $\Delta\bar{E}_{tr}$ de las nanocintas a mayores valores de N_b y N_c , parece evidente la existencia de tamaños críticos para los que se produzca el cambio de estabilidad o, simplícidamente, transición de fase, entre las fases B1 y B4. En el límite macroscópico de cristal ideal $\Delta\bar{E}_{tr}$ tiende a la diferencia de energía entre las fases cristalinas B1 y B4 del AlN.

3. Para los nanoanillos, $\Delta\bar{E}_{tr}$ vs N_a presenta un máximo local, en la mayoría de los casos, en el que la diferencia de estabilidad entre fases es mínima. Asimismo, a medida que N_a aumenta la $\Delta\bar{E}_{tr}$ se aproxima a un valor constante. Por tanto, para los nanoanillos el parámetro N_a juega un papel mucho más significativo que en el caso de las nanocintas. Para dar una posible explicación a estas observaciones, podemos utilizar el concepto de contribución energética de deformación, $\Delta\bar{E}_{deform}$. En las nanoestructuras tipo B4 el parámetro de red a es mayor que para las nanoestructuras tipo B1, por lo que la longitud L de las primeras es siempre superior a la de las segundas para valores idénticos del parámetro N_a . Asimismo, el parámetro de red c es menor para

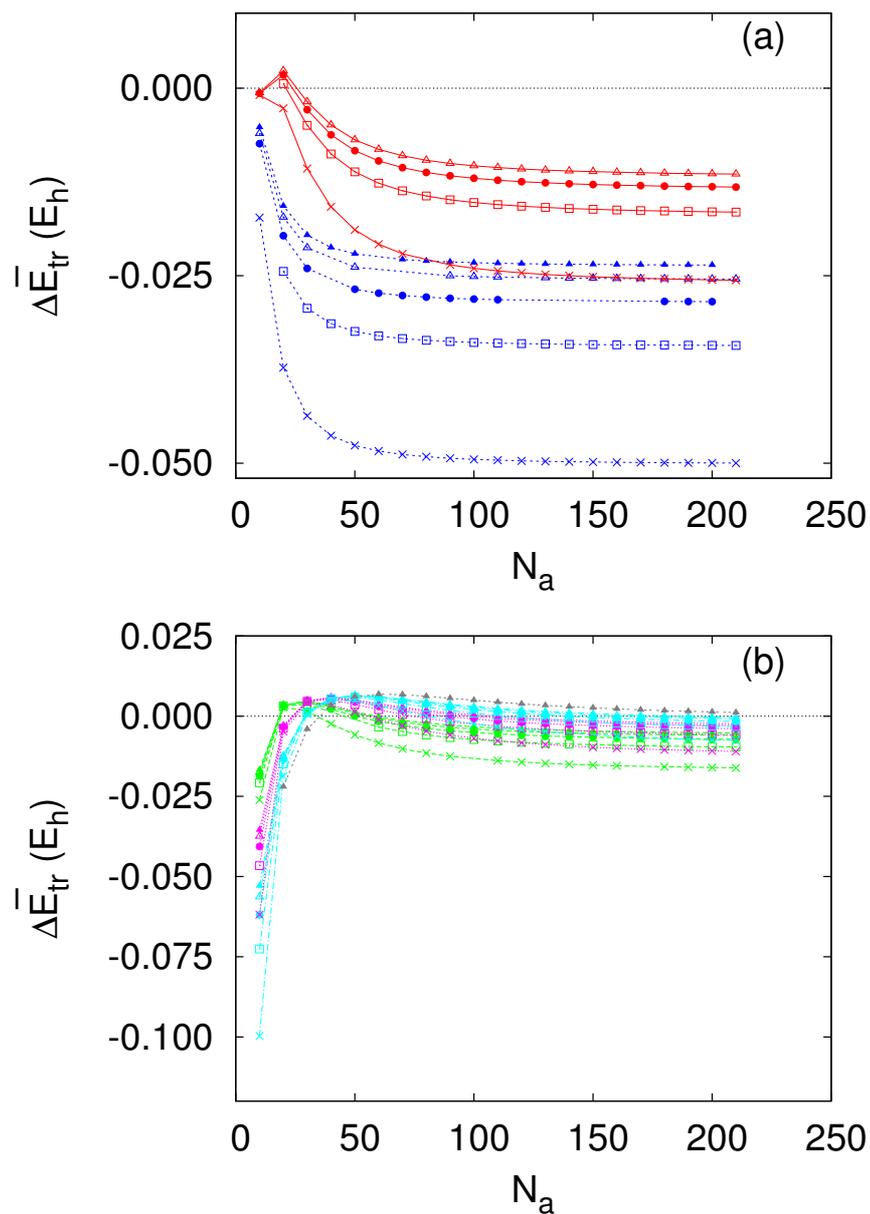
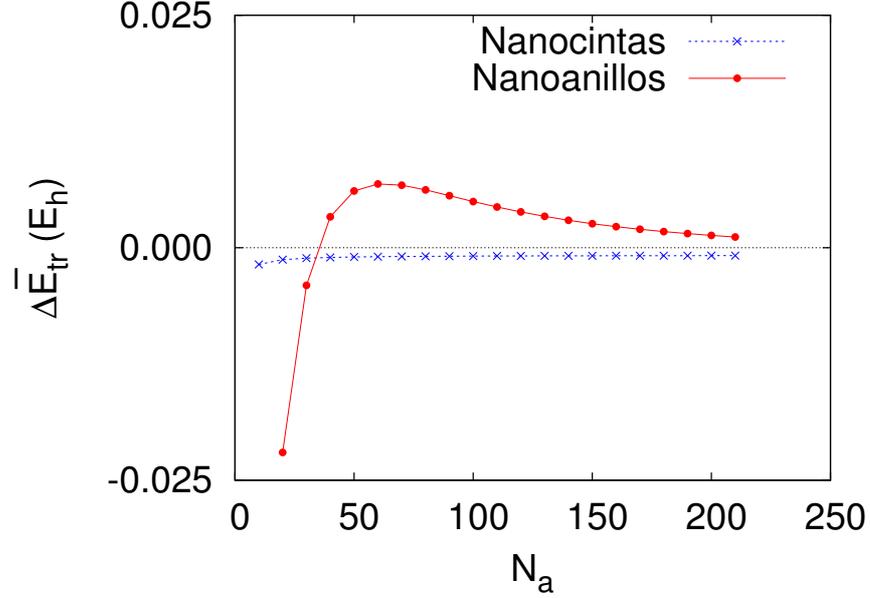
Figura 1.25: $\Delta\bar{E}_{tr}$ vs N_a para los nanoanillos de AlN con $N_c = 1, 2$ (a) y $N_c = 3, 4, 5$ (b).

Figura 1.26: $\Delta\bar{E}_{tr}$ vs N_a para nanocintas y nanoanillos de AlN con $N_b = 5$ y $N_c = 6$.



las nanoestructuras tipo B4 y, por tanto, su espesor es inferior que el de las nanocintas equivalentes tipo B1. Para valores pequeños de N_a y N_c , como la energía de deformación varía inversamente con la longitud y proporcionalmente con el espesor de las nanocintas, se explica el que ésta contribución sea una barrera más significativa en las nanoestructuras tipo B1 que en las tipo B4. Sin embargo, en base a las diferencias en la contribución de deformación de nanoanillos tipo B1 y B4 no podemos explicar la presencia de los máximos locales en las curvas $\Delta\bar{E}_{tr}$ vs N_a , que están íntimamente relacionados con el comportamiento diferencial de la energía promedio por unidad fórmula a valores pequeños de N_a de los nanoanillos tipo B1. De nuevo, a medida que se incrementa el tamaño de las nanoestructuras la diferencia de estabilidad entre ambas fases decrece en valor absoluto, apareciendo tamaños críticos de transición de fase con los resultados analizados en el caso de los nanoanillos. Como hemos considerado los mismos valores de los parámetros que en el caso de las nanocintas, resulta que las transiciones de fase entre los nanoanillos aparecen a menores tamaños que entre las nanocintas.

4. Para $N_a \rightarrow \infty$, la $\Delta\bar{E}_{tr}$ de nanocintas y nanoanillos deberá de coincidir.

Una muestra de esta tendencia se presenta en la Fig. 1.26.

1.6. Plegamiento de las capas hexagonales en cristales y nanoestructuras de AlN

La estructura cristalina tipo Würtzita, que simbolizamos como B4, es la estructura más estable para muchos compuestos binarios, desde óxidos iónicos (BeO, ZnO) hasta semiconductores (AlN, GaN, SiC). Para un compuesto binario AB , la estructura cristalina de la fase B4 puede describirse esquemáticamente como un conjunto de capas constituidas por una red de hexágonos con los átomos A y B situados alternativamente en los vértices. Estos hexágonos no son planos, sino que uno de los átomos, digamos el A , se encuentra por encima del nivel promedio de la capa, mientras que el otro (átomo B) se encuentra por debajo. Las capas sucesivas alternan la posición de los átomos A y B en la dirección de apilamiento de las mismas, tal que encima de la posición del átomo A de una capa se sitúa el átomo B de la capa siguiente. Por tanto, a los tres enlaces $A-B$ intracapa debe incorporarse un enlace $A-B$ intercapa, obteniéndose un índice de coordinación 4 para ambos átomos. Como ya hemos comentado con anterioridad, la fase B4 pertenece al grupo espacial hexagonal $P6_3mc$, siendo el eje $0c$ la dirección de apilamiento de las capas. El motivo presenta las coordenadas internas $(1/3\ 2/3\ 0)$ y $(2/3\ 1/3\ z)$, donde z es un grado de libertad en la coordenada correspondiente al vector \vec{c} del sistema cristalográfico. La distancia entre capas sucesivas es de $c/2$. El parámetro z que garantiza una coordinación tetraédrica con cuatro enlaces de igual longitud para los átomos viene determinado mediante

$$z = \frac{1}{4} - \frac{1}{9(c/a)^2}. \quad (1.202)$$

El valor ideal $c/a = \sqrt{8/3}$ genera una esfera de coordinación tetraédrica con ángulos equivalentes, tal que $z = 0.125$. Existen, sin embargo, otras estructuras cristalinas que pueden jugar un papel importante en el AlN y compuestos relacionados. La estructura tipo NaCl, que simbolizamos como B1, aparece a altas presiones en el AlN y es más compacta que la B4, con un índice de coordinación octaédrico para ambos átomos. La estructura tipo blenda, que simbolizamos como B3, aparece a temperatura ambiente en compuestos como el AlAs, AlP o GaAs. Además, existe otra estructura cristalina que ha suscitado un amplio interés a lo largo de este Capítulo. Se trata de la fase B_k , que se presenta en compuestos como el BN y es isoelectrónica

ca con la estructura del grafito,²⁷ donde las capas hexagonales son planas²⁸ ($z = 0$). Esta fase puede entenderse como una distorsión de la fase B4, tal que los átomos pasan a estar pentacoordinados y el cristal presenta un plano de simetría para cada capa hexagonal plana.

En la fase B4 de un compuesto binario AB , a pesar de que los primeros y segundos vecinos de un átomo comparten una disposición simétrica en torno al mismo, cada posición se encontrará afectada por un campo eléctrico si el enlace cristalino es *heteropolar*, es decir, formado por átomos con diferentes electronegatividades. La consecuencia inmediata es que cada átomo, al ocupar posiciones polares, adquiere un momento dipolar diferente en función de su polarizabilidad. En orden a equilibrar las fuerzas introducidas en la red, los cristales reales se desvían de la estructura ideal. El AlN presenta los valores $c/a = 1.6009$ y $z = 0.1128$, tal que las distancias del intracapa $A - A$ son 1.3% mayores que las distancias intercapa $A - A$, así como las distancias del enlace intercapa $A - B$ son 2.5% mayores que las distancias del enlace intracapa $A - B$. En la Sección 1.4 se comentó que la carga opuesta de los iones de Al y N genera una superficie polar positiva (001) para los iones de Al y una superficie polar negativa para los iones de N. Es conocido que los cristales macroscópicos en la fase B4 nunca presentan caras (001) perfectas, sino que las superficies polares son reconstruidas para compensar el momento dipolar permanente.

La situación en la escala nanométrica puede ser muy diferente de la de los cristales. Las nanoláminas y los clústeres presentan una dimensión finita a lo largo de la dirección del eje $0c$,²⁹ por lo que las estructuras con fase B4 presentan una energía superficial finita proporcional al tamaño del sistema. Por tanto, no es de extrañar que las estructuras de los nanosistemas se vean afectadas por la contribución del dipolo a la energía superficial. El parámetro z determina la conformación que presentan las capas hexagonales de cristales y nanoestructuras y, en consecuencia, el valor que presenta el momento dipolar. No olvidemos que el valor $z = 0$ que presenta la fase B_k elimina el momento dipolar permanente. Por tanto, este parámetro se convierte en una pieza clave del estudio de la estabilidad de sistemas finitos que presenten las fases B4 y B_k .

En las siguientes Subsecciones analizaremos las estructuras B4 y B_k en compuestos binarios, centrándonos principalmente en el AlN, tanto en crista-

²⁷Se asume que la aromaticidad de las capas hexagonales tipo grafito es la causa principal de la planaridad en el BN aunque existe cierta controversia en este punto.

²⁸Notar que la fase B4 presenta capas constituidas por una red de hexágonos con la conformación tipo *silla*.

²⁹Esta dirección se corresponde con la dirección de apilamiento de las capas hexagonales propias de las fases B4 y B_k .

les como en *nanoláminas*, clústeres y nanoestructuras periódicas. Para ello, estudiaremos los diferentes *plegamientos* (valor del parámetro z) a lo largo de los sistemas anteriores. Nos serviremos, a su vez, de trabajos previos presentados en la literatura, así como de nuevos cálculos realizados para el AlN. Todos los resultados presentados en lo que sigue han sido previamente analizados en toda su extensión en la Ref. [85].

1.6.1. El plegamiento en cristales periódicos

Comenzaremos estudiando la variación de la energía de los cristales³⁰ de AlN en función del *plegamiento* de las capas hexagonales de la fase B4. Se han realizado simulaciones utilizando dos niveles de cálculo diferentes. Por una parte, hemos utilizado los potenciales de pareja *ab initio* presentados en la Sección 1.1 y el código `pairport3` [90], que permite optimizar la energía de enlace del cristal, así como la energía de Gibbs de los cristales en el límite estático. También hemos utilizado los potenciales del MPC mencionados en la Subsección 1.4.1 para tener en cuenta, en la medida de lo posible, los efectos de polarización. Por otra parte, hemos empleado los cálculos *ab initio* LCAO–DFT³¹ implementados en el código `crystal03` [91], más precisos que los anteriores. La base utilizada ha sido la 6–31G* de Pople, reoptimizada en el cristal. Además, se ha empleado la Aproximación del Gradiente Generalizado con el funcional de intercambio de Becke [92] y el de correlación de Perdew–Wang [93]. En la Fig. 1.27, además de la energía del cristal \bar{E} frente al parámetro z (etiquetadas como $p = 0$, es decir, presión hidrostática nula), también se presentan las energías de Gibbs \bar{G} para diferentes presiones. Es interesante notar cómo en esta figura aparecen presiones negativas, a las que no resulta sencillo encontrar un significado físico. Sin embargo, podemos considerar que la presión, en nuestras simulaciones, es un parámetro real que puede presentar, incluso, valores negativos. Estos valores nos permiten estudiar las tendencias de la energía de Gibbs para un intervalo de presiones más amplio.

En primer lugar, analizaremos los resultados obtenidos con los potenciales de pareja *ab initio*, etiquetados en la Fig. 1.27 como PIIP3D. Pero antes debemos tener presente que la fase B_k , que se corresponde al plegamiento *nulo* de las capas hexagonales ($z = 0$), pertenece al espacio de configuraciones de la fase B4. Además, esta fase siempre se corresponde con un punto crítico en las curvas de \bar{G} frente al parámetro z , ya que, al presentar un plano de simetría σ_z

³⁰Aunque nos refiramos abreviadamente a energías de los cristales, se sobreentende que se trata de energías por unidad fórmula.

³¹LCAO son las siglas en inglés utilizadas para la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos, mientras que DFT son las siglas para la Teoría del Funcional de la Densidad.

Figura 1.27: \bar{G} vs z para cristales de AlN a diferentes presiones hidrostáticas. \bar{G}_0 es la energía de Gibbs obtenida para $z = 0$, que sustraemos de la energía de Gibbs para los distintos valores de z , \bar{G}_z , con el objetivo de que las diversas gráficas presenten un origen común. a) Simulaciones de los cristales mediante los potenciales de pareja *ab initio*; b) simulaciones de los cristales mediante los potenciales del MPC; c) simulaciones de los cristales mediante crystal03, utilizando la aproximación $\bar{G}_z(p) \simeq \bar{E}_z(0) + p\bar{V}_z(0)$; d) simulaciones de los cristales mediante los potenciales de pareja *ab initio*, pero utilizando la aproximación anterior.

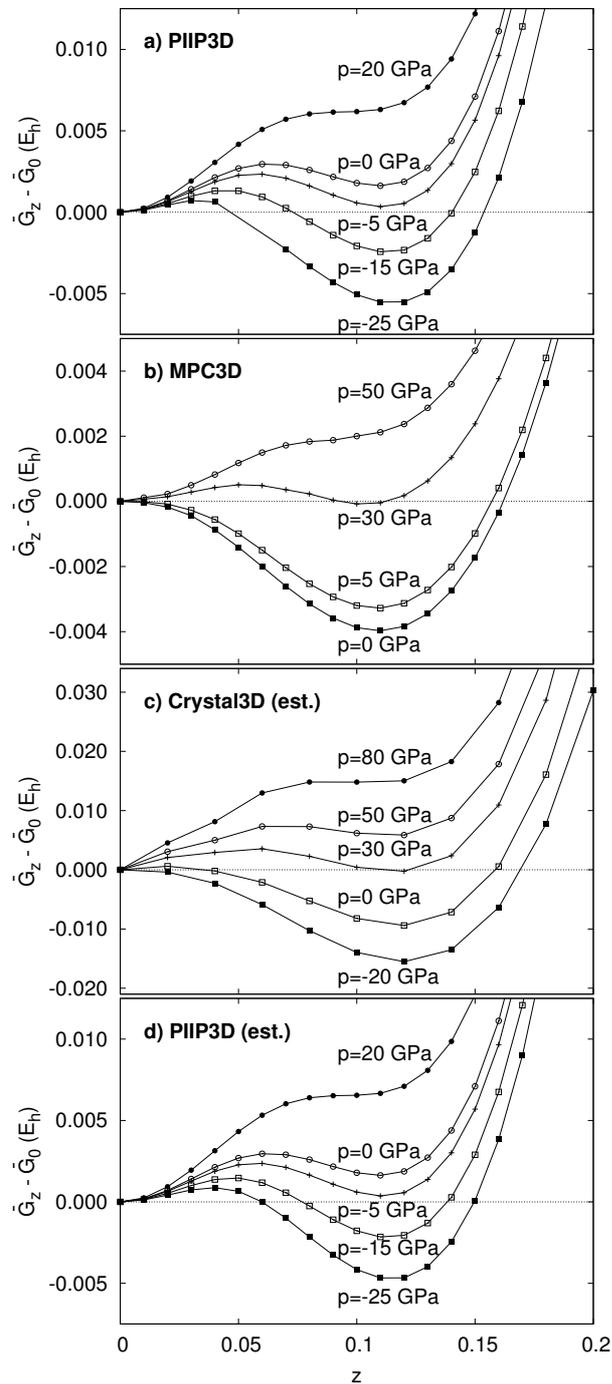


Tabla 1.12: Valores de z , c/a y $\Delta E = E(B_k) - E(B4)$ para las fases cristalinas B4 y B $_k$ del AlN a presión hidrostática nula. Además de los resultados obtenidos mediante las simulaciones con potenciales de pareja *ab initio* (PIIP3D) y con los potenciales del MPC (MPC3D), así como mediante los cálculos *ab initio* con crystal03 (Crystal3D), también se incluyen los valores experimentales (Exp.).

	z (B4)	c/a (B4)	c/a (B $_k$)	$\Delta E(mE_h)$
Exp.	0.1128	1.6009	—	—
PIIP3D	0.1098	1.5542	1.2000	-1.625
MPC3D	0.1095	1.5680	1.3644	3.978
Crystal3D	0.1183	1.6033	1.2720	9.420

perpendicular al eje $0c$, los valores de \bar{G} son simétricos para valores opuestos de z . La fase B4 se corresponde con el mínimo de \bar{G} en $z \simeq 0.11$ para $p = 0$ (ver los valores exactos en la Tabla 1.12). Este valor es mayor en energía (en torno a 1 Kcal/mol) que el obtenido para la fase B $_k$, un hecho que ya hemos analizado anteriormente en la Subsección 1.4.1. Sin embargo, esta diferencia, aunque opuesta en signo, es del mismo orden de magnitud incluso en los cálculos realizados con **crystal03**, donde la diferencia se encuentra en torno a las 6 Kcal/mol. Podemos concluir que las fases B4 y B $_k$ se encuentran muy próximas en energía, tal y como muestran todos los resultados presentados en la Tabla 1.12. En los cálculos PIIP3D, la fase B4 es más estable que la B $_k$ para presiones menores que -5 GPa. Entonces, podemos estimar este valor como la presión de transición p_{tr} para $B4 \rightleftharpoons B - k$. Para presiones menores que p_{tr} , el mínimo correspondiente a la fase B4 presenta una menor energía de Gibbs a medida que la presión descende, mientras que la energía de activación para la transición $B_k \rightarrow B4$ se reduce. Esta energía de activación desaparece para una presión estimada en torno a -35 GPa, tal que la fase B $_k$ se convierte en un máximo de la energía de Gibbs. Denominaremos esta presión como *presión de inestabilidad* de la fase B $_k$ y la denotaremos mediante $p_i(B_k)$. Análogamente, para presiones mayores que p_{tr} la diferencia de energía entre el mínimo correspondiente a la fase B $_k$ y el correspondiente a la fase B4 se incrementa a medida que aumenta la presión, mientras que la energía de activación para la transición $B4 \rightarrow B_k$ se reduce. La fase B4 se convierte en un punto de inflexión para una presión en torno a 20 GPa. Denominaremos esta presión como presión de inestabilidad de la fase B4 y la denotaremos como $p_i(B4)$. Por tanto, el conjunto de valores $(p_i(B_k), p_{tr}, p_i(B4))$ viene dado por $(-35, -5, 20)$ GPa en los cálculos PIIP3D.

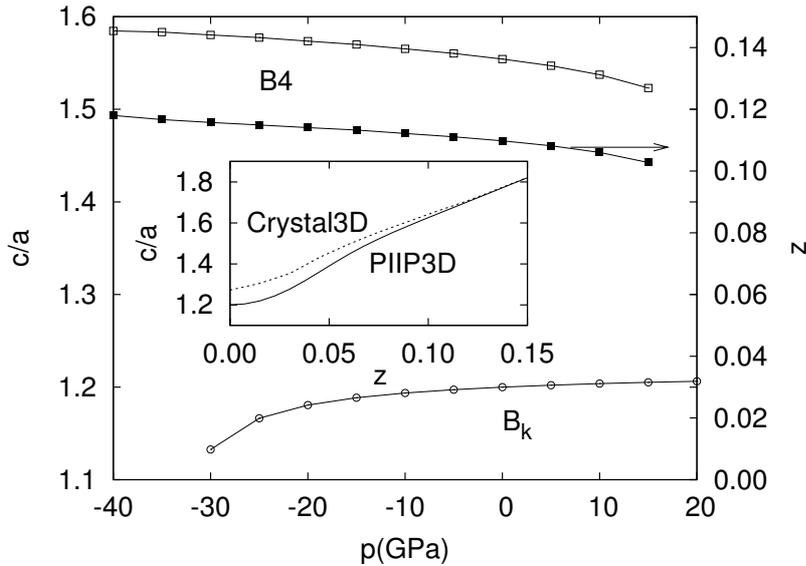
En la Fig. 1.27 también se presentan las curvas de \bar{G} frente al parámetro z para los cálculos realizados con los potenciales del MPC, que denotamos como MPC3D, así como para los cálculos realizados con `crystal03`, que denotamos como Crystal3D. Estas curvas exhiben ligeras diferencias en la ΔE entre las fases B_k y B4 a presión cero al compararlas entre sí y con los cálculos PIIP3D, pero su evolución con la presión muestra rasgos generales comunes. Para los cálculos MPC3D, la fase B4 es más estable que la fase B_k a presión cero (ver la Tabla 1.12), mientras el conjunto de valores $(p_i(B_k), p_{tr}, p_i(B4))$ puede estimarse en (0, 30, 50) GPa. En el caso de los cálculos Crystal3D, no hemos optimizado \bar{G} para $p \neq 0$. No obstante, podemos estimar la evolución de la energía de Gibbs con la presión utilizando la aproximación $\bar{G}_z(p) \simeq \bar{E}_z(0) + p\bar{V}_z(0)$, es decir, asumiendo que los valores de \bar{E} y \bar{V} no cambian con la presión para un valor de z determinado. De hecho, esta misma aproximación se ha llevado a cabo en los cálculos PIIP3D, observándose que las diferencias con los cálculos exactos no presentan grandes discrepancias. El conjunto de valores $(p_i(B_k), p_{tr}, p_i(B4))$ puede estimarse en (-20, 30, 80) GPa. Por tanto, aunque los valores para el conjunto $(p_i(B_k), p_{tr}, p_i(B4))$ varían en las diferentes metodologías, existe una tendencia general para los mismos.

Existen resultados en la literatura que permiten inferir ciertas tendencias generales para las estructuras B4 y B_k en diferentes compuestos binarios. Quizás una de las más interesantes puede encontrarse para el conjunto de valores $(p_i(B_k), p_{tr}, p_i(B4))$. Es evidente que los valores de este conjunto se incrementan con la tendencia de un material a encontrarse en la fase B4, mientras que su valor debe decrecer a medida que la preferencia por la fase B_k sea mayor. Pues bien, los valores que presentan estas presiones están íntimamente relacionados con la diferencia de electronegatividad de los átomos constituyentes. Los valores de las presiones de transición son mayores para las menores diferencias de electronegatividad [94], tal que el compuesto MgO, que presenta un elevado carácter iónico, exhibe una $p_i(B4)$ por debajo de $p = 0$ [95] y, por tanto la fase B4 es *mecánicamente* inestable.³² De los resultados obtenidos en la Ref. [96] pueden estimarse los valores de (-3, 27, 36) GPa para el AlN, (91, 142, 157) GPa para el GaN y (18, 30, 34) GPa para el InN. De este modo, los valores son inversamente proporcionales al orden de la diferencia de electronegatividades, AlN < InN < GaN,³³ confirmándose que la fase B_k es metaestable para el AlN a $p = 0$. Quizás la mejor manera de interpretar estas tendencias sea el considerarlas como variaciones químicas

³²Una fase es *mecánicamente* inestable cuando su energía de enlace no se corresponde con un mínimo de la SEP.

³³Notar, sin embargo, que los valores extremadamente elevados para el GaN no apoyan la simple proporcionalidad.

Figura 1.28: Variación de la relación de los parámetros de red c/a (fases B4 y B_k) y del parámetro z (fase B4) con la presión para cristales de AlN simulados con los potenciales de pareja *ab initio*. En el recuadro interior se representa c/a vs z para las simulaciones anteriores y las obtenidas mediante *crystal03*.



de una especie de *fuerza motriz* para la transición $B4 \rightarrow B_k$: la intensidad de esta fuerza es mayor a medida que los valores de $(p_i(B_k), p_{tr}, p_i(B4))$ son más pequeños. Sin embargo, no debemos olvidar que muchos de los cristales en la fase B4 presentan transiciones directas a la fase B1 con el incremento de la presión o, lo que es lo mismo, la presión de transición es menor para el paso a esta fase de coordinación octaédrica. En cualquier caso, indicios de la fuerza motriz pueden ser observados en el comportamiento de z y c/a con la presión, tal y como se muestra en la Fig. 1.28 para el AlN. Para la fase B4, z y c/a exhiben un comportamiento prácticamente lineal para un amplio rango de presiones. Sin embargo, este comportamiento se ve truncado a altas presiones, siendo un claro precursor de la inestabilidad de la fase en dichos casos. En la fase B_k , la relación c/a permanece prácticamente constante con la presión, excepto para presiones altamente negativas, donde otra vez una curvatura es encontrada como precursora de la inestabilidad. Notar, finalmente, que aunque los resultados presentados en la Fig. 1.28 han sido realizados con los potenciales de par, el comportamiento es similar para los cálculos realizados mediante *crystal03* (ver la recuadro interior de la Fig. 1.28).

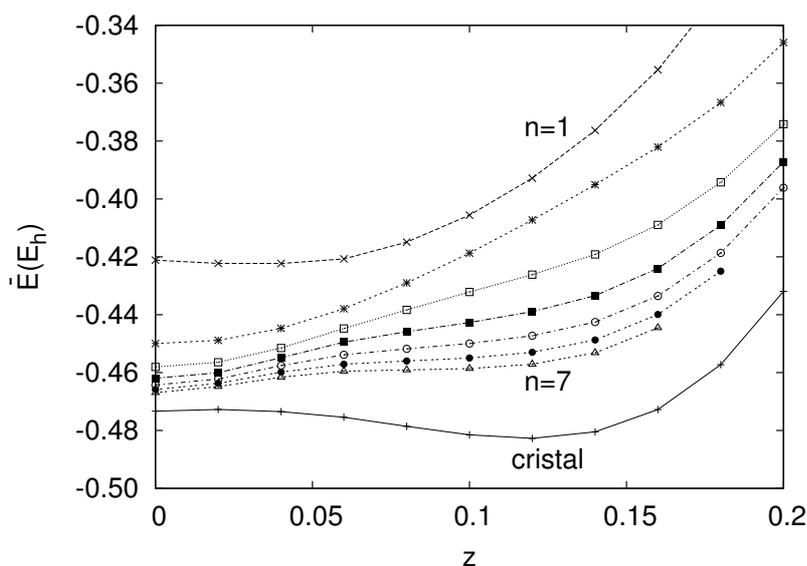
1.6.2. El plegamiento en nanoláminas

Podemos caracterizar las nanoláminas como sistemas periódicos en dos de sus dimensiones, mientras que son finitos en la dimensión restante. Para nuestro estudio, estamos interesados en nanoláminas para compuestos binarios de dos clases: las nanoláminas B_k y las nanoláminas B4. En ambos casos nos encontramos ante estructuras constituidas por capas apiladas a lo largo de una dirección no periódica, siendo cada capa infinita en las dos direcciones que presentan simetría traslacional. La diferencia entre ambas estructuras radica en la ordenación de los átomos constituyentes en las capas. Así, en las nanoláminas B_k cada capa está constituida por una red de hexágonos planos ($z = 0$), que denominaremos como capas tipo grafito para resaltar la similitud con las capas de esta estructura, mientras las nanoláminas B4 presentan capas constituidas por redes de hexágonos plegadas en conformación de silla ($z \neq 0$).

El grupo de Allan [97,98] ha realizado estudios previos con nanoláminas B_k y B4 en diferentes compuestos binarios, alcanzando algunas conclusiones que merece la pena comentar brevemente. Las nanoláminas B_k son más estables que las nanoláminas B4 hasta alcanzar un número de capas límite, que depende de los diferentes compuestos binarios considerados: 4, 5, 6, 9, 12 y > 15 para SiC, ZnS, GaN, ZnO, AlN y BeO, respectivamente. A la luz de estos resultados podemos observar cómo las capas tipo grafito son más persistentes en sistemas iónicos, contrariamente a lo que la estructura covalente del grafito pudiera hacernos pensar. La aromaticidad, que se caracteriza, entre otras cosas, por el carácter doble de los enlaces, es importante en los enlaces entre átomos del segundo periodo, como ocurre con el grafito y, quizás, con el BN.³⁴ De hecho, ninguna de las nanoláminas anteriores presenta aromaticidad, por lo que las nanoláminas B_k no pueden verse favorecidas por la misma. Sin embargo, existe una correlación entre el máximo número de capas tipo grafito que presenta un compuesto binario y la diferencia de electronegatividad de los átomos constituyentes. Por tanto, podemos afirmar que cuanto más iónico es un sistema mayor es la estabilización para las capas tipo grafito. Esto está de acuerdo con la tendencia encontrada para los cristales ideales, donde el aumento de la diferencia de electronegatividad conlleva valores pequeños para $(p_i(B_k), p_{tr}, p_i(B4))$ y, por ende, una mayor preferencia por la estructura B_k . Excepcionalmente, el AlN exhibe una estabilización de las capas tipo grafito mayor que lo que la diferencia de electronegatividades permitiría predecir. Finalmente, el análisis de la distribución de carga y de las bandas electrónicas muestra que, para las nanoláminas tipo B4, una transferencia de carga significativa tiene lugar para los cationes (átomos me-

³⁴El BeO es demasiado iónico como para presentar aromaticidad.

Figura 1.29: \bar{E} vs z para nanoláminas de AlN con diferente número de capas (n). También se incluye la energía de enlace del cristal para los distintos valores de z . Las simulaciones se han realizado mediante crystal03.



nos electronegativos del compuesto binario), mitigando el momento dipolar y produciendo una metalización de la nanolámina. Esta metalización es más sencilla cuando la diferencia de electronegatividades entre los átomos es pequeña,³⁵ apuntando en la misma dirección que las afirmaciones precedentes sobre la correlación entre el número de capas tipo grafito y la diferencia de electronegatividades.

En la Fig. 1.29 se muestra la variación de la energía de enlace para las nanoláminas de AlN con respecto al parámetro z y al número de capas que las componen (que denotamos como n). Estos resultados han sido obtenidos a partir del código `crystal03`, utilizando los mismos parámetros que especificamos en la Sección 1.6.1. Además, la figura también incluye la energía de enlace del cristal después de optimizar su estructura para los distintos valores de z . Dado que las nanoláminas son finitas en la dirección de apilamiento

³⁵Puede buscarse una justificación a esta afirmación a partir de la *Teoría de Bandas*. Los metales se caracterizan por presentar una *banda de valencia* semiocupada, lo que permite que los electrones promocionen fácilmente a los niveles de energía superiores al *nivel de Fermi*. Una diferencia de electronegatividades muy elevada genera que los *orbitales moleculares* enlazantes se encuentren muy localizados sobre el átomo más electronegativo, lo que dificultaría, en última instancia, la formación de bandas de valencia semiocupadas.

de las capas, no es posible optimizar las distancias entre las mismas manteniendo restricciones de simetría en esta dirección. Por ello, hemos forzado que las nanoláminas presenten la misma geometría del cristal optimizado que comparte el mismo valor del parámetro z .³⁶ Debido a esta restricción, la nanolámina con $n = 1$ presenta un mínimo espúreo para un $z \neq 0$. Aparte de este ligero inconveniente, el resto de nanoláminas estudiadas exhibe un mínimo a $z = 0$, correspondiente a la estructura B_k .³⁷ Además, las nanoláminas compuestas por más de una capa exhiben un cambio en la curvatura de la energía de enlace para $z \neq 0$. Este cambio casi genera un mínimo para las nanoláminas con $n = 7$. Desafortunadamente, los procesos SCF³⁸ no convergen en estas regiones para nanoláminas con $n > 7$, aunque parece más que evidente que la secuencia continuará hasta generar mínimos correspondientes a las estructuras B4. Estos mínimos presentarán menores energías de enlace a medida que se incremente el número de capas, tal que su valor tenderá a ser menor que el correspondiente a $z = 0$. Finalmente, acabarán aproximándose al comportamiento del cristal para valores elevados de n .

También podemos realizar optimizaciones de la SEP de las nanoláminas de AlN a partir de `crystal03`.³⁹ Sin embargo, en tales optimizaciones no existen restricciones de simetría en la dirección de apilamiento de las capas, lo que provoca que se puedan generar distancias intercapa distintas, así como plegamientos distintos para distintas capas. Esto dificulta la definición de un parámetro z equivalente, en la medida de lo posible, al que presentan los cristales. No obstante, podemos relacionar la distancia entre capas consecutivas con la mitad del parámetro de red c del cristal, así como podemos relacionar la diferencia que presentan las coordenadas de los átomos de Al y N de una misma capa en la dirección de apilamiento, d , con el parámetro del motivo del cristal mediante $d = zc$. Se pueden definir distancias entre capas sucesivas, Δ promediando las distancias intercapa Al–Al y N–N, y relacionándolas con

³⁶Para optimizar una nanolámina mediante el código `crystal03` debemos definir un *slab* (bloque constituido por los átomos de interés, periódico en dos dimensiones y finito en la restante). Para la fase B4 (B_k) definimos una celda bidimensional hexagonal ($a = b$, $\gamma = 120$), con el motivo de la celda tridimensional. Las direcciones $[100]$ y $[010]$ son periódicas, mientras la dirección de apilamiento $[001]$ es finita. Además, en el caso concreto del AlN, tomamos los parámetros de red a y c del cristal con el valor de z deseado ($p = 0$).

³⁷Recordar que las estructuras B_k presentan un plano de simetría σ_z perpendicular al eje $0z$ de apilamiento de las capas (eje $0c$ en el sistema cristalográfico), tal que sus energías de enlace son simétricas para valores negativos de z .

³⁸Explicaremos con más detalle el significado de estos procesos en el Capítulo 3.

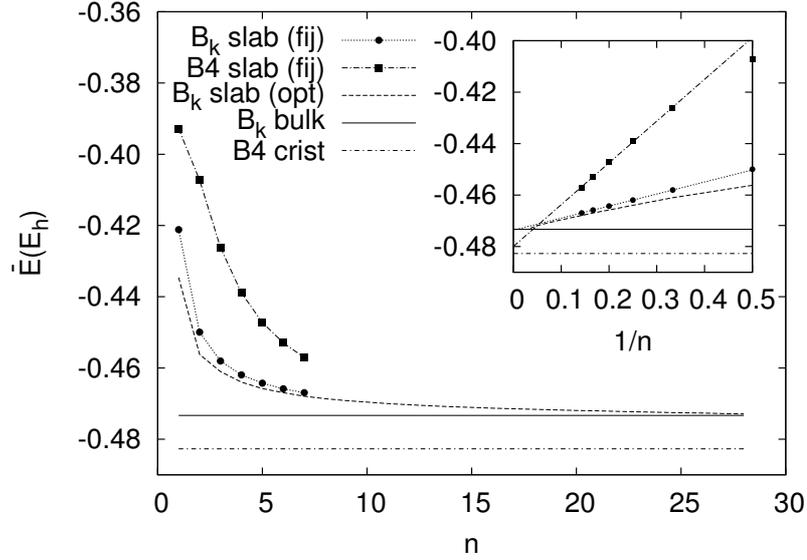
³⁹Utilizamos de nuevo un *slab* para definir las nanoláminas de AlN, pero permitimos que se optimice el parámetro de red a de la celda bidimensional hexagonal y las distancias entre capas sucesivas.

el valor de c para una capa, c_{capa} , mediante $\Delta = c_{capa}/2$. Además, se puede definir el plegamiento de una capa, z_{capa} , mediante la relación $z_{capa} = d/c_{capa}$. Por último, el signo que se asocia a cada valor z_{capa} nos permite distinguir el sentido del apilamiento. De este modo, z_{capa} presenta un valor positivo si la subcapa de átomos de N se encuentra por encima de la subcapa de átomos de AlN, siendo negativo en caso contrario.

Complementariamente a los simulaciones presentadas en la Fig. 1.29, también hemos realizado optimizaciones de la geometría de la SEP de nanoláminas de AlN. Para ello, partimos de nanoláminas B4 y B_k en nuestras simulaciones. Debemos tener presente que todas las nanoláminas B_k de partida presentan un plano de simetría σ_z , como consecuencia del valor $z = 0$. Sin embargo, las nanoláminas B4 de partida, con el valor del cristal $z = 0.1128$, no presentan dicho plano. Las optimizaciones de las nanoláminas B4 sólo alcanzaron mínimos locales para los sistemas con un número de capas $n = 2$ y $n = 3$, surgiendo para el resto de casos problemas de convergencia asociados con la presencia del momento dipolar. En ambos casos, se alcanzaron los mismos mínimos obtenidos a partir de las optimizaciones de las nanoláminas B_k con $n = 2$ y $n = 3$, cuya estructura se encuentra muy próxima a la de la fase B_k ($z \simeq 0$). Debe notarse que la presencia del plano de simetría σ_z en las nanoláminas B4 optimizadas no es una restricción impuesta a las optimizaciones, sino más bien una consecuencia de las mismas. No obstante, desconocemos si la presencia de este plano continúa hasta el cruce de estabildades entre las nanoláminas B_k y las nanoláminas B4. Las optimizaciones de las nanoláminas B_k no presentaron problemas de convergencia, realizándose simulaciones hasta un número máximo de capas $n = 28$. En todos los casos se alcanzaron mínimos locales correspondientes a estructuras muy similares y próximas a la estructura de la fase B_k , algo que no debe extrañarnos si tenemos en cuenta que la fase B_k es un mínimo metaestable para los cristales a presión hidrostática nula (ver Fig. 1.27 (c) y Fig. 1.29). Estos mínimos presentan una capa superior con un $z_{capa} \simeq 0.027$, mientras que la primera y segunda capa anexa presentan $z_{capa} \simeq -0.006$ y $z_{capa} \simeq 0.001$, respectivamente. Las capas interiores sucesivas presentan valores de z_{capa} despreciables. La misma secuencia de valores de z_{capa} se repite para las capas inferiores, pero con signos opuestos para los diferentes valores de z . Como resultado, los átomos de N sobresalen en ambas superficies de las nanoláminas y el momento dipolar desaparece como consecuencia de la existencia del plano de simetría.

En orden a estimar el número de capas límite del AlN, n_{lim} , a partir del cual las nanoláminas B4 comienzan a ser más estables que las B_k , la Fig. 1.30 presenta las energías de enlace de las nanoláminas B4 y B_k con

Figura 1.30: \bar{E} vs n para nanoláminas B4 y B_k de AlN. También se incluyen las energías de enlace del cristal. La etiqueta **fij** indica nanoláminas B4 y B_k con geometrías correspondientes a las de los cristales optimizados, mientras que la etiqueta **opt** indica nanoláminas B_k optimizadas sin restricciones de simetría. En el recuadro interior se representa \bar{E} vs $1/n$, así como su ajuste lineal.



geometrías correspondientes a las de los cristales optimizados,⁴⁰ así como las energías de enlace obtenidas para las optimizaciones de las nanoláminas B_k sin restricciones de simetría. Primeramente, podemos observar cómo la diferencia entre las energías de enlace de las nanoláminas B_k presenta órdenes de magnitud semejantes para las simulaciones con la geometría fijada y las simulaciones sin restricciones de simetría. Además, la energía de enlace de las diferentes nanoláminas presenta un comportamiento prácticamente lineal respecto a $1/n$, el inverso del número de capas (ver recuadro interior de la Fig. 1.30). Si extrapolamos este comportamiento lineal encontramos que $n_{lim} = 18,24$ para las nanoláminas B_k con geometrías correspondientes a los cristales, mientras que $n_{lim} = 20,26$ para nanoláminas B_k optimizadas sin restricciones de simetría en la dirección de apilamiento. Es importante notar que nuestro valor $n_{lim} = 18 \pm 2$, aunque algo superior, se encuentra próximo al valor $n_{lim} = 12$ obtenido por el grupo de Allan [97].

⁴⁰Se toma el mismo valor del parámetro z para todas las nanoláminas B4, que coincide con el valor que genera el mínimo local para la energía del cristal en dicha fase ($z = 0.1183$).

1.6.3. El plegamiento en clústeres

En esta Subsección analizaremos el parámetro z para clústeres de AlN, utilizando, en la mayoría de los casos, resultados obtenidos previamente en nuestro grupo [67,79,99] o presentados en secciones anteriores. Los clústeres se caracterizan por ser sistemas finitos en sus tres dimensiones y, mediante su estudio, completaremos un análisis no exhaustivo de las características del plegamiento en sistemas que presentan periodicidad en las tres dimensiones del espacio (cristales), en dos de ellas (nanoláminas) o en ninguna (clústeres).

Como hemos mencionado, los clústeres finitos se caracterizan por la ausencia de periodicidad. Si bien los nanocristales, las nanocintas y los nanoanillos presentados en secciones anteriores exhibían cierta periodicidad, no debemos olvidar que las celdas unidad que los componen presentan entornos diferentes al tratarse de sistemas finitos, por lo que es más apropiado hablar de pseudoperiodicidad, aunque algunas veces relajemos el lenguaje para clasificarlos como clústeres periódicos. Además, esta acepción nos permite definir ciertos clústeres como no periódicos, caracterizándose por obtenerse sus geometrías finales mediante optimizaciones locales o globales que no restringen sus grados de libertad, tal y como sucede con las simulaciones llevadas a cabo mediante el modelo periódico de clúster.

Las simulaciones de clústeres de AlN para alcanzar el MG [67], así como las realizadas mediante DFT [79,99], generan clústeres no periódicos. Estas simulaciones, que denominaremos abreviadamente como *optimizaciones completas*, coinciden con métodos de simulación locales y globales no periódicos. De los clústeres obtenidos nos quedaremos con aquellos que presenten similitudes con la fase B4 (B_k). Si recordamos, las fases B4 y B_k están constituidas por capas formadas por redes de hexágonos, donde los átomos ocupan alternativamente los vértices. Por tanto, clústeres de AlN en los que puedan diferenciarse capas constituidas por hexágonos se tomarán como los representantes de la geometría cristalina de la fase B4 (B_k).⁴¹ Por suerte, los clústeres que cumplen las condiciones anteriores presentan una elevada simetría, lo que nos permite seguir definiendo parámetros z_{capa} de forma análoga a como hicimos en la Subsección precedente.

El clúster no periódico más pequeño en el que pueden identificarse rasgos de la fase B_k es el Al_3N_3 . Su isómero de menor energía se corresponde con un anillo hexagonal plano ($z_{capa} = 0$) que presenta simetría D_{3h} y coincide para los tres niveles de cálculo empleado: las optimizaciones globales con potenciales de pareja *ab initio* [67], y los cálculos DFT con bases numéricas [79]

⁴¹Un solo hexágono se considera el mínimo para constituir una capa. Notar, adicionalmente, que los hexágonos pueden estar distorsionados respecto de las formas plana y de silla propias de las fases B_k y B4, respectivamente.

y analíticas [99]. En el caso del clúster Al_6N_6 , el isómero de menor energía para los tres niveles de cálculo consiste en dos anillos hexagonales Al_3N_3 en conformación de silla, tal que existe alternancia de átomos en la dirección de apilamiento de los mismos (simetría D_{3d}). El valor del parámetro z_{capa} se estima en 0.016 en las optimizaciones globales, así como en $z_{\text{capa}} = 0.033(0.034)$ para los cálculos DFT (entre paréntesis el valor de z obtenido a partir de bases analíticas), siendo significativamente inferiores al valor experimental $z = 0.1128$ de la fase B4. El isómero de menor energía del clúster Al_9N_9 consiste, de nuevo, en el apilamiento alternativo de tres anillos hexagonales Al_3N_3 , presentando la misma simetría D_{3h} para las optimizaciones globales y los cálculos DFT con bases analíticas. Su estructura presenta el valor de $z_{\text{capa}} = 0$ para el anillo plano interior, así como de $z_{\text{capa}} = 0.009(0.035)$ para los anillos frontera (entre paréntesis el valor de z_{capa} correspondiente a los cálculos DFT), aunque presentan signos opuestos. Como consecuencia de este plegamiento *simétrico*, la estructura presenta un plano de simetría σ_z . El isómero de menor energía que presenta el clúster $\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$ no se corresponde con una estructura en la que puedan identificarse capas hexagonales. Sin embargo, el siguiente isómero en la escala de estabilidad está compuesto por el apilamiento alternativo de cuatro anillos hexagonales Al_3N_3 (simetría D_{3d}), tanto en las optimizaciones globales como en los cálculos DFT con bases analíticas. El plegamiento presenta un valor de $z_{\text{capa}} = -0.005(-0.003)$ en los anillos hexagonales interiores y de $z_{\text{capa}} = 0.011(0.034)$ en los anillos exteriores, donde hemos utilizado los resultados obtenidos mediante las optimizaciones globales (entre paréntesis los resultados obtenidos mediante los cálculos DFT). Es importante percatarse que en las capas interiores la subcapa de Al se encuentra por encima de la subcapa N. Sin embargo, las capas exteriores presentan el plegamiento opuesto, estando la subcapa de N por encima del nivel de la subcapa de Al.

De los resultados anteriores pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- El plegamiento es significativamente menor (menores valores de z) para los clústeres de AlN que para la fase cristalina B4. Los cálculos DFT presentan mayores valores para la magnitud de z_{capa} que las optimizaciones globales con potenciales de pareja *ab initio*. Sin embargo, en ambos casos los valores de z_{capa} distan considerablemente del parámetro z que presentan los cristales en la fase B4.
- Todos los isómeros de los clústeres $(\text{AlN})_n$ considerados presentan un plegamiento simétrico (de signo opuesto) en las capas frontera, lo que se traduce en que los isómeros no presentan momento dipolar permanente.

- Parece existir una tendencia⁴² que coincide con la presentada por la nanoláminas de AlN obtenidas mediante optimización completa: capas internas prácticamente planas ($z \simeq 0$) y plegamietos simétricos en las capas externas. Esta tendencia permite mitigar los momentos dipolares permanentes de clústeres y nanoláminas.

Antes de concluir esta Subsección debemos tener en cuenta algunas consideraciones sobre los clústeres periódicos, que hemos discutido detalladamente en las Secciones 1.4 y 1.5. También las simulaciones de nanocintas y nanoanillos de AlN mediante métodos locales no periódicos fueron discutidas en la Subsección 1.5.1, aunque prestando una mayor atención a las limitaciones que presentan. Sin embargo, estas simulaciones alcanzan nanoestructuras que presentan estructuras similares a la fase B_k del cristal cuando el valor del parámetro N_a es elevado [100].⁴³ Todas las simulaciones de nanocristales, nanocintas y nanoanillos utilizando el modelo periódico de clúster generaron nanoestructuras en la fase B_k ($z = 0$). Además, en la Subsección 1.4.1 concluimos que esta ausencia de plegamiento de las capas hexagonales no se debe a una limitación en nuestras simulaciones al utilizar los potenciales de pareja *ab initio*.

Parece existir cierta discrepancia entre la tendencia de los clústeres no periódicos⁴⁴ a presentar plegamientos simétricos en las capas frontera, así como plano de simetría σ_z , y las capas hexagonales planas que presentan todos los clústeres periódicos optimizados. Sin embargo, debemos tener presente que todos los clústeres optimizados, tanto los periódicos como los no periódicos, presentan momentos dipolares netos nulos (o prácticamente nulos). Además, la pseudoperiodicidad impuesta en la dirección de apilamiento de las capas hexagonales cuando utilizamos el modelo periódico de clúster impide la existencia del plano de simetría σ_z , a menos que el parámetro z del motivo sea nulo (ausencia de plegamiento). Por tanto, dada la imposibilidad de presentar un plano de simetría que anule el momento dipolar si el valor de $z \neq 0$, los clústeres periódicos optan por presentar todas sus capas hexagonales planas.⁴⁵

⁴²Los cálculos DFT con clústeres de AlN [79,99] no alcanzan elevados tamaños. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante optimización global con potenciales de pareja *ab initio*[67] parecen confirmar esta tendencia en los clústeres de mayor tamaño.

⁴³Debemos recordar que el parámetro N_a determina la longitud y el perímetro de las nanocintas y los nanoanillos.

⁴⁴También incluimos las nanocintas y los nanoanillos de AlN optimizados mediante métodos locales no periódicos.

⁴⁵La actual implementación del modelo periódico sólo considera los efectos de la frontera sobre la energía, pero no sobre la geometría. Si futuros modelos periódicos son capaces de incluir cierta relajación en los iones frontera es plausible que aparezcan plegamientos simétricos en las capas hexagonales frontera de las nanoestructuras.

Capítulo 2

El procedimiento multipolar en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

Contenidos del capítulo

2.1. Análisis de la densidad electrónica	127
2.1.1. Topología inducida por un escalar \mathbb{R}^3	129
2.1.2. Topología de la densidad electrónica	136
2.1.3. La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas	140
2.2. La expansión multipolar en el marco de la QTAIM	148
2.2.1. Los armónicos esféricos y los armónicos sólidos	149
2.2.2. Los momentos atómicos multipolares esféricos	155
2.2.3. La expansión multipolar en la interacción electrostática entre átomos topológicos	159
2.3. La EM en las interacciones de Coulomb 1,2	165
2.3.1. Obtención de los multipolos QTAIM y transferibilidad de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$	167
2.3.2. El método de desplazamiento de los multipolos en las interacciones de Coulomb 1,2	172
2.4. Hacia una generalización de la EM	187
2.4.1. La Expansión Bipolar	187
2.4.2. La EB de Kay, Todd y Silverstone	189
2.4.3. La EB de Salmon, Birss y Ruedenberg	196

La Mecánica Cuántica introduce una serie de cambios conceptuales importantes con respecto a la Mecánica Clásica, que pueden ser resumidos como sigue [101]: (a) el concepto clásico de trayectorias continuas y bien definidas es sustituido por una descripción del movimiento en términos de una serie de transiciones indivisibles; (b) el determinismo rígido de la teoría clásica es reemplazado por el concepto de causalidad como una tendencia estadística y aproximada; y (c) la suposición clásica de que las partículas elementales presentan una naturaleza intrínseca que no puede cambiar es remplazada por la asunción de que estas partículas presentan un comportamiento dual como ondas y partículas, dependiendo de su interacción con el entorno. La aplicación de estos cambios conlleva la ruptura de una premisa fundamental que se encuentra detrás de gran parte de nuestro lenguaje y forma de pensar, según la cual el mundo puede ser analizado correctamente en distintas partes, cada una de ellas con una existencia separada, pero trabajando juntas para formar el *todo* mediante leyes casuales. En su lugar, los conceptos cuánticos implican que el mundo actúa más como una unidad indivisible, donde la naturaleza de cada parte (onda o partícula) depende en algún grado de sus relaciones con el entorno.¹ En contraposición, la Química está dotada de un lenguaje y estructura propia, cuyos conceptos básicos se sustentan en la existencia de objetos separables y transferibles en \mathbb{R}^3 . La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM²), desarrollada por R. F. W. Bader y colaboradores, abre un camino para conducir la Mecánica Cuántica al lenguaje químico habitual. En la Sección 2.1 se presenta una breve introducción a esta teoría.

Como resultado de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, el concepto de átomo cuántico o topológico surge de manera natural, permitiéndose dividir los sistemas en regiones asociadas con dichos átomos. La consecuencia principal es que, de forma análoga a la presentada en el Capítulo 1, es posible interpretar las propiedades en términos atomísticos. De hecho, se pueden proponer nuevos *campos de fuerza* para las simulaciones atomísticas, cuyas unidades básicas sean los átomos topológicos. En estos campos, la dicotomía entre interacciones enlazantes y no enlazantes puede ser mitigada mediante la introducción de la interacción electrostática entre átomos topológicos.

La *expansión multipolar*, ampliamente estudiada en teorías de las fuerzas intermoleculares, puede emplearse para obtener la energía de Coulomb en la interacción entre átomos topológicos, tal y como se desarrolla en la Sección 2.2. Sin embargo, esta expansión presenta importantes restricciones en su convergencia que limitan su utilización de forma general. En la Sección 2.3

¹Es sólo en el nivel microscópico donde la indivisibilidad de las partes presenta efectos significativos.

²Estas siglas se heredan del término inglés *Quantum Theory of Atoms In Molecules*.

se proponen métodos de mejora para la convergencia de la expansión multipolar que permitirían, en principio, generalizar su uso para cualquier tipo de interacción.

La búsqueda de expansiones que no presenten limitaciones en su convergencia y conserven, en la medida de lo posible, las ventajas que la expansión multipolar ha constatado, es una línea de investigación que parece presentar un futuro fructífero a la hora de reemplazar a la expansión multipolar. En este sentido, las *expansiones bipolares*, que se discuten en detalle en la Sección 2.4, pueden protagonizar un papel importante.

2.1. Análisis de la densidad electrónica

En Mecánica Cuántica se exige que los *estados*³ de un sistema dinámico estén relacionados con las variables dinámicas de una nueva forma, ininteligible para la Mecánica Clásica. La *superposición*⁴ es un proceso aditivo, e implica que los estados puedan sumarse de algún modo para dar nuevos estados. Por tanto, los estados tienen que estar asociados con entidades matemáticas que puedan sumarse entre sí para generar nuevas entidades de la misma clase. Las entidades matemáticas más sencillas que disfrutan de esta propiedad son los vectores, tal que los estados quedan especificados mediante *vectores de estado* que, en la representación de Schrödinger, corresponden a *funciones de onda*. Sin embargo, los vectores ordinarios definidos en un espacio de un número finito de dimensiones no son suficientemente generales para la mayoría de los sistemas dinámicos de la Mecánica Cuántica. Por ello, nos vemos obligados a generalizar los vectores de estado a un espacio de dimensiones infinitas, conocido como *espacio de Hilbert*.⁵

En la actualidad, el uso de métodos computacionales permite disponer de

³Siguiendo los argumentos esgrimidos por P. Dirac [102], podemos definir el estado de un sistema como un movimiento inalterado restringido por tantas condiciones o datos como sea posible teóricamente sin que se interfieran o contradigan mutuamente.

⁴El *principio general de superposición* [102] se aplica a los estados de todo sistema dinámico. Según dicho principio existe una relación peculiar entre los estados, de forma que cuando un sistema se encuentra en un estado bien definido, a la vez se puede considerar que se encuentra parcialmente en cada uno de una serie de estados. Por tanto, el estado original debe considerarse como el resultado de una *superposición* de esta serie de estados, lo que es inconcebible desde el punto de vista clásico. Es evidente que existen infinitas maneras de realizar dicha superposición para un mismo estado. Recíprocamente, todo conjunto de dos o más estados puede superponerse para dar lugar a un nuevo estado.

⁵En matemáticas, el concepto de *espacio de Hilbert* es una generalización del concepto de espacio euclídeo, tal que nociones y técnicas algebraicas y geométricas, aplicables en espacios bidimensionales y tridimensionales, se extiendan a espacios de dimensión arbitraria, incluyendo espacios de dimensión infinita.

soluciones básicamente exactas para la función de onda estacionaria de sistemas con un número de electrones $N \simeq 10$. Sin embargo, como J. H. Van Vleck [103] y Walter Kohn [104] anticiparon, se divisan enormes dificultades en las cercanías de $N \simeq 1000$, relacionadas con la cantidad ingente de información almacenada en la función de onda de un sistema que ronde este tamaño umbral. Si tenemos en cuenta que los *fenómenos de entrelazamiento* no juegan un papel relevante en la Mecánica Cuántica aplicada a la Química, la mayor parte de esta información es irrelevante. A estas dificultades deben sumarse los problemas epistemológicos que surgen al intentar conjugar los fenómenos emergentes situados en niveles superiores de complejidad con las teorías básicas que las gobiernan. La Química está dotada de un lenguaje y estructura propios, creados a partir de la sistematización de un enorme número de observaciones realizadas en un tiempo en que la Física se encontraba fuera de su ámbito. Los conceptos básicos que utiliza el químico—átomo, grupos funcionales, enlaces—siguen estando más próximos al paradigma introducido por Dalton que al de la Mecánica Cuántica y se sustentan en la hipótesis de la existencia de objetos separables y transferibles en el espacio real \mathbb{R}^3 .

Los intentos de aproximación entre ambos paradigmas se han producido en ambas direcciones. Por una parte, la Química se ha sumergido en la Mecánica Cuántica. Sin embargo, ha tenido que emplear modelos muy simplificados para extraer información del vector de estado a medida que las técnicas para resolver la ecuación de Schrödinger han mejorado su precisión.⁶ La historia se ha encargado de que el concepto básico de la química moderna, el *enlace químico*, se encuentre definido rigurosamente en términos energéticos dentro del marco de la Mecánica Cuántica, mientras es interpretado utilizando un modelo de la solución mecanocuántica exacta (la *aproximación orbital*) y una aproximación generalmente pobre (la de expresar los orbitales como combinación lineal de un conjunto reducido de funciones de base) de este modelo. Por otra parte, la Química Teórica ha tratado de fundamentar un marco compatible con la Mecánica Cuántica donde los conceptos químicos tengan cabida natural. Para ello es necesario contraer la información presente en el vector de estado y, además, llevarlo a cabo en el espacio físico. Los teoremas fundacionales de Hohenberg y Kohn [106], así como la implementación del nuevo paradigma conocido como Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [107], han sido claves en este proceso. Durante los últimos años de la década de 1960, Bader, Henneker y Cade [108] comenzaron un programa de análisis de la densidad electrónica de sistemas moleculares, convencidos de que la llave para conducir la Mecánica Cuántica al lenguaje químico habitual

⁶Se obtiene la paradójica conclusión de que *cuanto más exactos se hacen los cálculos, tanto más tienden los conceptos a desaparecer*, tal y como indicó Mulliken [105].

proviene de la distribución de los electrones en el espacio físico.

Es necesario que los métodos de análisis de la densidad electrónica cumplan una serie de requisitos para alcanzar su objetivo principal de acomodar los conceptos químicos. Estos métodos deben fundamentarse en el estudio de la propia densidad, con el fin de evitar la indefinición práctica de una referencia. Además, deben contemplar una partición exhaustiva del espacio físico en regiones asociables con los átomos y los grupos funcionales. Finalmente, deben establecerse relaciones binarias entre estas regiones.⁷ Para cumplir con el primer requisito sólo cabe una solución, ya que si deseamos analizar el comportamiento de una función escalar no podemos acudir más que a los valores de la propia función y sus derivadas. A su vez, el requisito de la partición exhaustiva del espacio es uno de los más restrictivos que pueden imponerse sobre estos métodos. Como veremos, los operadores mecanocuánticos habituales, bien definidos en \mathbb{R}^3 , pueden dejar de ser *hermíticos* cuando se reduce su dominio a regiones arbitrarias del espacio. Durante las últimas décadas se ha realizado un esfuerzo enorme por integrar todos estos elementos en un método de análisis, que hoy es conocido como *método topológico*. El método topológico se puede aplicar a numerosos campos escalares relacionados con la densidad electrónica y sus derivadas (la laplaciana, la función ELF, el potencial electrostático, la densidad en el espacio de momentos, ...), y genera un enorme número de imágenes en el espacio tridimensional mucho más cercanas a la intuición química que cualquier otro procedimiento basado en el espacio orbital.

Para la confección del resto de esta Sección las Subsecciones se han utilizado como precursoras las Refs. [109] y [110]. Complementariamente, una presentación en profundidad de la teoría puede encontrarse en el libro de Bader, Ref. [111].

2.1.1. Topología inducida por un escalar \mathbb{R}^3

Presentamos en esta Subsección un conjunto mínimo de conceptos matemáticos, necesarios para ofrecer una visión unificada de algunos conceptos nuevos que se introducirán con posterioridad.

Para nuestros fines sería deseable que un espacio abstracto pudiera constar tanto de un conjunto finito de puntos, como de un conjunto continuo no numerable de ellos. También sería deseable que pudieran realizarse operaciones simples entre estos espacios, tal como el producto cartesiano. Además, la definición de espacio debería contener suficiente información para introducir

⁷El lenguaje químico dota a los átomos que componen un sistema de tales relaciones binarias, que denominamos como el *grafo* de enlaces químicos.

las nociones básicas de entorno y continuidad. Tanto el concepto de entorno como el de continuidad dependen de una métrica, es decir, de una medida de la distancia entre los puntos. Sin embargo, necesitamos retener estos conceptos cuando se elimina la métrica. Una de las soluciones más simples consiste en definir axiomáticamente estos espacios, que denominaremos como *espacios topológicos* [112].

De la gran cantidad de topologías que se pueden definir en un espacio como \mathbb{R}^3 , es de gran interés para nuestros propósitos examinar con más detalle la topología inducida por un *sistema dinámico* gradiente. Consideremos la función o campo escalar ρ :

$$\begin{aligned} \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{R} \\ \vec{r} &\rightarrow \rho(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.1)$$

El sistema dinámico gradiente asociado a ρ [113] es el campo vectorial $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \vec{f}(\vec{r})$, definido por la acción del operador gradiente sobre el campo escalar:

$$\begin{aligned} \mathbb{R} &\rightarrow \mathbb{R}^3 \\ \rho(\vec{r}) &\rightarrow \vec{f}(\vec{r}) = \vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = i\frac{\partial\rho}{\partial x} + j\frac{\partial\rho}{\partial y} + k\frac{\partial\rho}{\partial z}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Las trayectorias de este sistema dinámico quedan definidas por el sistema de ecuaciones diferenciales $d\vec{r}/dt = \vec{f}(\vec{r}) = \vec{\nabla}\rho(\vec{r})$, donde el parámetro de una trayectoria, t , varía entre los límites $-\infty$ (*Punto α u Origen*) y $+\infty$ (*Punto w o Término*). La solución del sistema de ecuaciones puede escribirse en términos de las siguientes curvas parametrizadas en \mathbb{R}^3 :

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(t_0) + \int_{t_0}^t \vec{\nabla}\rho(\vec{r}(t))dt. \quad (2.3)$$

Estas curvas también son conocidas por *líneas de flujo, de fuerza, de campo, o de gradiente*. Algunas características bien conocidas de las líneas de flujo son:

- Por cada punto \vec{r} del espacio pasa una y sólo una trayectoria de $\vec{\nabla}\rho$, lo que equivale a decir que las trayectorias no se cortan en ningún punto.⁸
- En cada punto \vec{r} , el vector $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ es tangente a la trayectoria que pasa por ese punto.
- Puesto que el vector gradiente apunta siempre en la dirección de máximo crecimiento del campo escalar ρ , las trayectorias de $\vec{\nabla}\rho$ son perpendiculares a las *líneas isoescalares*.

⁸La única excepción a esta regla se presenta en los denominados *puntos críticos*.

- Cada trayectoria debe originarse o terminar en un punto donde $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \vec{0}$, o bien en el infinito.

Los puntos de \mathbb{R}^3 que satisfacen la condición $d\vec{r}/dt = \vec{0}$ se denominan *puntos críticos* del campo vectorial, y son puntos estacionarios del sistema dinámico. El número, tipo y localización de los puntos críticos de un campo determinan las características básicas del mismo.

La caracterización de los puntos críticos de un campo se basa en el comportamiento del sistema dinámico en sus cercanías. Para conocer este comportamiento es útil estudiar el *sistema linealizado*, una aproximación truncada a primer orden en las cercanías del punto crítico en estudio, \vec{r}_c :

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{f}(\vec{r}) \simeq \vec{f}(\vec{r}_c) + \mathbf{J}(\vec{r} - \vec{r}_c) = \mathbf{J}(\vec{r} - \vec{r}_c), \quad (2.4)$$

donde \mathbf{J} es la matriz jacobiana del sistema en \vec{r}_c ,

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \vec{f}(x, y, z)}{\partial (x, y, z)}. \quad (2.5)$$

La causística de un sistema linealizado en 3 dimensiones consta de un número considerable de casos. Afortunadamente, los sistemas dinámicos gradiente son mucho más simples, ya que el jacobiano del campo vectorial en el punto crítico se corresponde con la matriz Hessiana del campo escalar asociado:

$$\mathbf{J}(\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_c)) = \vec{\nabla}\vec{\nabla}^t\rho(\vec{r}_c) = \mathbf{H}(\vec{r}_c), \quad (2.6)$$

donde

$$\mathbf{H}(\vec{r}_c) = \left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{array} \right)_{\vec{r}_c}. \quad (2.7)$$

Supondremos en lo que sigue, sin pérdida de generalidad, que el punto crítico se encuentra en el origen de coordenadas, tal que el sistema linealizado queda determinado mediante la ecuación:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \mathbf{H}\vec{r}. \quad (2.8)$$

La matriz Hessiana es simétrica y real,⁹ por lo que es diagonalizable mediante una transformación ortogonal y sus valores propios son reales.¹⁰ Sea

⁹En general, la matriz Hessiana puede no ser real. Sin embargo, para los campos escalares que nos interesan (Ec. 2.1) también se cumple esta condición.

¹⁰Las transformaciones de semejanza se han discutido previamente en la Subsección 1.3.2 del Capítulo 1, por lo que no repetiremos muchos de los argumentos presentados en la misma.

pues \mathbf{U} la matriz ortogonal que diagonaliza \mathbf{H} en un punto crítico:

$${}^t\mathbf{U}\mathbf{H}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

donde λ_1 , λ_2 y λ_3 son los valores propios de \mathbf{H} y las columnas de \mathbf{U} , que denotaremos como \mathbf{u}_i , $i = 1, 2, 3$, sus vectores propios. Sea también el sistema de coordenadas $\vec{\eta}$ definido por

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \mathbf{U}\vec{\eta}, \\ \frac{d\vec{r}}{dt} &= \mathbf{U}\frac{d\vec{\eta}}{dt}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Sustituyendo este cambio de base en la Ec. 2.8 resulta:

$$\frac{d\vec{\eta}}{dt} = \mathbf{\Lambda}\vec{\eta}, \quad (2.11)$$

cuya solución es

$$\eta_i(t) = \eta_i(t_0)e^{\lambda_i(t-t_0)}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.12)$$

Si todos los valores propios λ_i no son nulos decimos que el punto crítico es *hiperbólico*, y *degenerado* en caso contrario. Ante un punto crítico degenerado el sistema linealizado no contiene suficiente información para racionalizar el comportamiento del sistema no linealizado. Como veremos, no debemos preocuparnos seriamente por la aparición de puntos críticos degenerados.

Los vectores propios \mathbf{u}_i determinan las direcciones (ortogonales) de máximo crecimiento o decrecimiento del campo escalar ρ , dando lugar a los *ejes principales de curvatura* η_1 , η_2 y η_3 . Notemos que si dos o tres valores propios son iguales, dos o tres de los ejes principales estarán indefinidos, respectivamente. En estos casos podemos construir el sistema principal escogiendo cualquier pareja (trío) de ejes ortogonales pertenecientes al subespacio degenerado.

La clasificación de los puntos críticos hiperbólicos se realiza en función del signo de sus valores propios. En \mathbb{R}^3 tenemos los siguientes casos:

- Todos los valores propios son negativos ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$). Todas las líneas de campo convergen hacia el punto crítico dando lugar a un *sumidero* o *atractor* de líneas de campo.
- Dos valores propios son negativos, mientras un tercero es positivo, tal que $\lambda_1, \lambda_2 < 0, \lambda_3 > 0$. En el plano definido por los ejes principales η_1 y η_2 las líneas de campo se dirigen hacia el punto crítico; sin embargo, en la dirección perpendicular, η_3 , las líneas de campo se originan en el punto crítico. Denominamos a este tipo de puntos críticos como puntos de *silla de tipo 1*.

- Dos valores propios son positivos, mientras un tercero es negativo, tal que $\lambda_1, \lambda_2 > 0, \lambda_3 < 0$. En el punto crítico terminan dos líneas de campo a lo largo del eje principal de curvatura η_3 . El resto de líneas nacen en el punto crítico, y salen en la región bidimensional definida por los ejes η_1 y η_2 . A este tipo de puntos críticos se le denomina puntos de *silla tipo 2*.
- Todos los valores propios son positivos ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$). Todas las líneas de campo emanan del punto crítico dando lugar a una *fuentes* de líneas de campo.

Una representación de la estructura de las trayectorias del campo en las cercanías de los cuatro tipos de puntos críticos se presenta en la Fig. 2.1.

Una nomenclatura bastante arraigada para la clasificación de los puntos críticos consiste en utilizar dos índices enteros para cada punto, escritos en la notación (r, s) . El *rango*, r , se define como el número de valores propios no nulos del punto crítico, y la *firma*, s , como la diferencia entre el número de valores propios positivos y negativos. Los cuatro casos descritos en el párrafo precedente se corresponden con $(3, -3)$, $(3, -1)$ y $(3, +1)$ y $(3, +3)$ para un sumidero, una silla tipo 1, una silla tipo 2 y una fuente, respectivamente.

A medida que una trayectoria del sistema dinámico se aproxima a un punto crítico, $|\vec{\nabla}\rho|$ decrece y el valor de $|t|$ aumenta. Puesto que a cada punto $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ se le asocia una trayectoria y cada trayectoria posee dos puntos límite bien definidos, es posible establecer una relación entre los puntos de \mathbb{R}^3 y los puntos críticos del campo escalar ρ . De este modo, definimos:

- *Conjunto α -límite del punto crítico i* . Conjunto de todos los puntos $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ a los que se llega mediante líneas de campo que nacen en el punto crítico i .
- *Conjunto w -límite del punto crítico i* . Conjunto de todos los puntos $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ a los que se llega mediante líneas de campo que mueren en el punto crítico i .

Esta relación entre el infinito número de puntos de \mathbb{R}^3 y el conjunto numerable de puntos críticos asociados a un campo escalar permite realizar una partición del espacio físico, tal y como veremos en lo que sigue.

Concentrémonos en un eje principal de curvatura η_i del punto crítico. Si el punto crítico es un mínimo del campo escalar en la dirección de este eje principal, es decir, si $\lambda_i > 0$, el conjunto α -límite es monodimensional. Análogamente, si $\lambda_i < 0$ el conjunto w -límite es monodimensional. Consideraciones análogas pueden realizarse para los dos ejes principales restantes. En general, cada atractor de líneas de campo exhibe un entorno tridimensional invariante al flujo de $\vec{\nabla}\rho$, de tal manera que cualquier trayectoria que se origine en dicho entorno finaliza en el atractor. El mayor entorno abierto de un

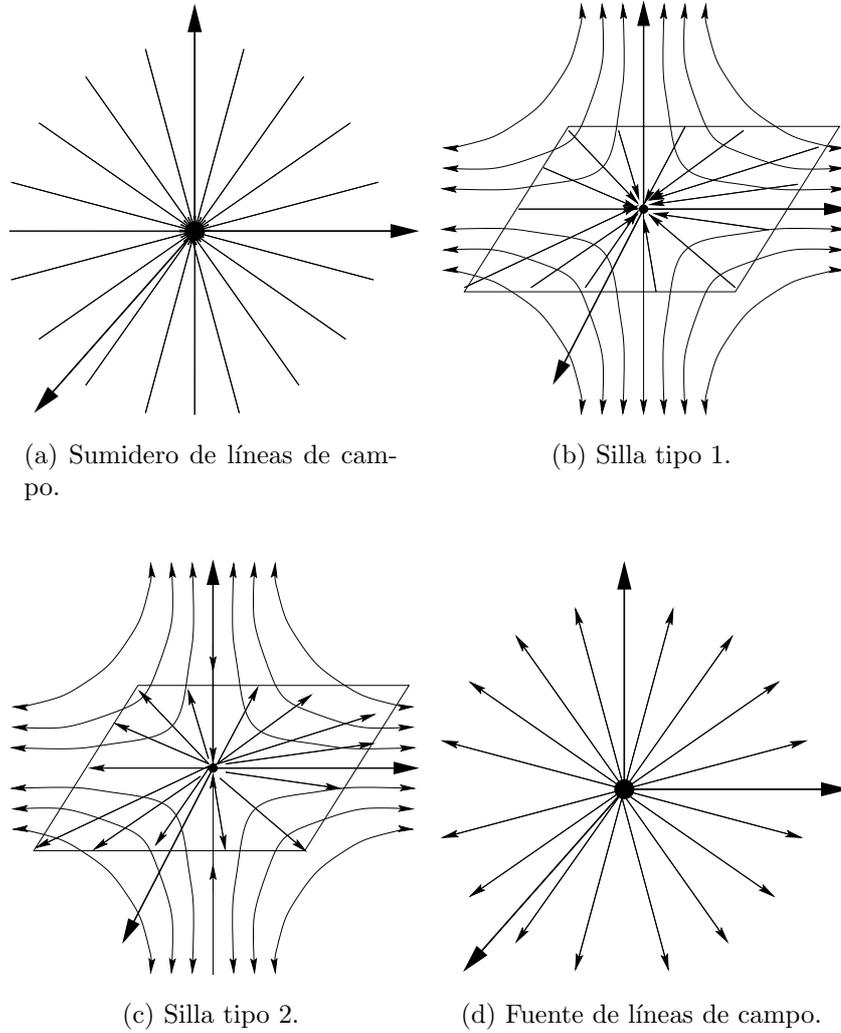


Figura 2.1: Puntos críticos que se pueden definir en un espacio tridimensional.

Tabla 2.1: Clasificación de los puntos críticos de una función escalar en \mathbb{R}^3 de acuerdo con su rango, r , y su firma, s . CA y CR denotan las cuencas de atracción y repulsión de cada punto crítico, respectivamente.

(r, s)	Curvaturas	Descripción	CA	CR
$(3, -3)$	$\lambda_i < 0 \forall i$	Máximo local (atractor)	3D	0D
$(3, -1)$	$\lambda_1, \lambda_2 < 0; \lambda_3 > 0$	Punto de silla de primer orden. Máximo en η_1 y η_2 ; mínimo en η_3	2D	1D
$(3, +1)$	$\lambda_1, \lambda_2 > 0; \lambda_3 < 0$	Punto de silla de segundo orden. Máximo en η_3 ; mínimo en η_1 y η_2	1D	2D
$(3, +3)$	$\lambda_i > 0 \forall i$	Mínimo local (fuente)	0D	3D
$(2, -2)$	$\lambda_1, \lambda_2 < 0; \lambda_3 = 0$	Máximo local en η_1 y η_2	2D	0D
$(2, 0)$	$\eta_1 < 0; \eta_2 = 0; \eta_3 > 0$	Punto de silla. Máximo en η_1 y mínimo en η_3	1D	1D
$(2, +2)$	$\eta_1 = 0; \eta_2, \eta_3 > 0$	Mínimo local en η_2 y η_3	0D	2D
$(1, -1)$	$\eta_1 < 0; \eta_2 = \eta_3 = 0$	Máximo local en η_1	1D	0D
$(1, +1)$	$\eta_1 = \eta_2 = 0; \eta_3 > 0$	Mínimo local en η_3	0D	1D
$(0, 0)$	$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$		0D	0D

punto crítico que cumple esta propiedad se denomina *cuenca de atracción* del punto crítico. Asimismo, cada fuente de líneas de campo exhibe un entorno tridimensional invariante al flujo de $\vec{\nabla}\rho$, tal que cualquier trayectoria que se termina en dicho entorno comienza en la fuente. El mayor entorno abierto de un punto crítico que cumple esta propiedad se denomina *cuenca de repulsión* del punto crítico. En la Tabla 2.1 se detallan las características de los puntos críticos para un campo escalar en \mathbb{R}^3 .

De igual manera, denominamos *separatriz* al conjunto de puntos $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ que no pertenecen a las cuencas de atracción y de repulsión de un punto crítico. Con estos conceptos básicos, es posible dividir el espacio \mathbb{R}^3 en un número finito de subconjuntos, correspondientes a los conjuntos α -límite y w -límite de los puntos críticos de la función escalar. De esta forma, podemos dotar a \mathbb{R}^3 de una estructura generada por una colección de conjuntos abiertos, $A = \{A_j\}$, que denotaremos como (\mathbb{R}^3, A) . Si la colección A está compuesta por el conjunto α -límite (o w -límite) de los puntos críticos y sus separatrices el nuevo espacio (\mathbb{R}^3, A) satisface la definición axiomática de espacio topológico. Al conjunto A se le denomina topología inducida por el campo escalar ρ en \mathbb{R}^3 . Desde un punto de vista formal, hemos transformado el

espacio euclídeo en un espacio abstracto no metrizable.

Resumiendo, los conjuntos α -límite y w -límite de los puntos críticos de un campo escalar ρ inducen dos posibles topologías en el espacio real. En una partición, los subconjuntos abiertos de \mathbb{R}^3 son los conjuntos α -límite de los puntos críticos de ρ . En la otra, los subconjuntos abiertos de \mathbb{R}^3 son los conjuntos w -límite de los puntos críticos de ρ . Estas dos particiones del espacio físico transforman \mathbb{R}^3 en un espacio topológico.

2.1.2. Topología de la densidad electrónica

El análisis topológico de la densidad electrónica recoge las ideas expuestas en la Subsección 2.1.1 y las aplica a este campo escalar. Para nuestros propósitos, la densidad estacionaria se obtiene del vector de estado $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ como:

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{s_1} \int \cdots \int d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \int \cdots \int d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_M \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad (2.13)$$

donde s_1 es la coordenada espinorial del electrón 1, \vec{x}_i son las coordenadas espaciales y espinoriales de los $i = 1, \dots, N$ electrones del sistema, y \vec{R}_α son las coordenadas nucleares de los $\alpha = 1, \dots, M$ núcleos del sistema. Es habitual trabajar bajo la *aproximación de Born–Oppenheimer*, donde los movimientos nuclear y electrónico han sido desacoplados. En estas condiciones, la función de onda estacionaria $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ depende de todas las coordenadas espaciales y espinoriales de los N electrones, $\{\vec{x}_i\}_{i=1, \dots, N}$, y, paramétricamente, de las M posiciones nucleares, $\{\vec{R}_\alpha\}_{\alpha=1, \dots, M}$. Admitiendo estas aproximaciones, la densidad estática¹¹

$$\rho(\vec{r}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = N \sum_{s_1} \int \cdots \int d\vec{x}_2 \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \times \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.14)$$

es un escalar que depende paramétricamente de las $3M$ coordenadas nucleares.

La densidad ρ , siendo un observable, es susceptible de determinación experimental [114]. En los últimos años se ha vivido un auge extraordinario

¹¹Tener en cuenta que la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, que se presenta en la Subsección 2.1.3, no se restringe a densidades electrónicas calculadas a partir de funciones de onda bajo la aproximación de Born–Oppenheimer, sino que es general a cualquier densidad electrónica estática.

en el desarrollo de técnicas experimentales: difracción de rayos X, difusión Compton, difracción de electrones, difracción mixta de neutrones y electrones, y un largo etc. Como resultado de estos avances, existen un buen puñado de técnicas capaces de generar densidades experimentales similares a las obtenidas mediante métodos teóricos.

La morfología grosera de ρ se conoce bien desde que se dispone de funciones de onda moleculares aproximadas, y se encuentra fuertemente determinada por la posición de los núcleos que componen el sistema, que generan la interacción más fuerte de cuántas son sentidas por los electrones. Por desgracia, no existen prácticamente resultados analíticos acerca de las propiedades de ρ , siendo el teorema atómico de Kato [115] sobre las cúspides nucleares, y la generalización de Steiner y Bingel [116,117] a sistemas moleculares, alguno de los ejemplos más relevantes. Según estos teoremas, las densidades moleculares presentan cúspides exponenciales en las posiciones nucleares. Además, también se conocen resultados analíticos sobre el comportamiento asintótico de ρ en moléculas aisladas. En cualquier caso, el aspecto de una densidad molecular presenta grandes cúspides en los núcleos y un comportamiento exponencialmente decreciente (en la inmensa mayoría de los casos) en todas direcciones.

La densidad estática ρ no es un verdadero campo diferenciable, pues los núcleos resultan ser cúspides, y no puntos críticos. Aun así, podemos construir un campo homomorfo de ρ que sea idéntico a ρ en todos los puntos $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$, salvo en ciertos entornos alrededor del núcleo. En estos entornos, tan pequeños como deseemos, sustituimos la verdadera densidad no diferenciable por máximos del campo. En estas condiciones, las cúspides se transforman en sumideros o atractores de ρ , y la topología inducida por ρ mediante las cuencas de atracción de sus puntos críticos se convierte en una elección natural.

Comentemos la topología inducida por ρ mediante sus cuencas de atracción. Como los atractores del campo coinciden en número y posición con los núcleos,¹² existirán tantas cuencas de atracción tridimensionales como átomos compongan el sistema. Esta partición es especialmente agradable para el químico, pues definiendo un átomo en una molécula como el conjunto formado por su núcleo y su cuenca de atracción, logramos dividir el espacio físico en regiones atómicas; o en grupos funcionales, si agrupamos adecuadamente dichas regiones. La transcendencia química de esta asociación formal procede, en primer lugar, de un hecho empírico relevante: las cuencas de átomos

¹²Es posible la existencia de máximos de la densidad electrónica en posiciones no nucleares, aunque se trata de un fenómeno muy poco frecuente. Sin embargo, los valores de la densidad en los máximos no nucleares son bastante menores que los presentados para los núcleos [118,119,120,121,122,123]

Tabla 2.2: Puntos críticos en el análisis topológico de la densidad electrónica, de acuerdo con su rango, s , y su firma, r .

(r, s)	Denominación
$(3, -3)$	Atractores
$(3, -1)$	Puntos críticos de enlace
$(3, +1)$	Puntos de anillo
$(3, +3)$	Puntos de caja

iguales en situaciones de enlace similares son *transferibles*. Además, existen otras poderosas razones teóricas para dotar de significado a esta topología, que serán presentadas en la Subsección 2.1.3.

Continuemos con nuestro análisis mediante la caracterización química de los distintos tipos de puntos críticos. Todos los tipos de puntos críticos han sido encontrados en el estudio de las densidades experimentales y teóricas. Además, todos están dotados de un significado claro e intuitivo. En la Tabla 2.2 se presentan los puntos críticos más significativos en el análisis topológico de la densidad. En lo que sigue, realizaremos breves comentarios sobre cada uno de ellos.

Como hemos mencionado, los puntos críticos $(3, -3)$, o atractores del campo, coinciden aproximadamente con la posición de los núcleos. Dos cuencas de atracción asociadas con dos núcleos distintos pueden estar separadas mediante una superficie separatriz o desconectadas completamente. Se puede comprobar que en cada punto de una separatriz el campo gradiente es ortogonal a la normal a su espacio tangente, $\vec{n}(\vec{r})$. Decimos, por tanto, que las separatrices son superficies de flujo local nulo:

$$\int_S \vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) ds = 0. \quad (2.15)$$

Si dos cuencas de atracción se encuentran separadas entre sí mediante una separatriz, necesariamente tendremos un par de líneas de campo que las conectan. Los puntos críticos $(3, -1)$, o puntos de silla tipo 1, aparecen asociados a átomos separados mediante separatrices, y son mínimos en la dirección que los conecta y máximos en las restantes. Debido a sus características, a estos puntos se les denomina como *puntos críticos de enlace*. Su cuenca de repulsión consta de una par de líneas de campo que conecta ambos núcleos. A esta línea se la denomina *camino* o *línea de enlace*. La identificación de los puntos críticos $(3, -1)$ con puntos de enlace tiene, en principio, una naturale-

za empírica.¹³ Se ha podido comprobar que la presencia de puntos críticos de enlace fuera de la línea internuclear se relaciona con la *tensión* de los mismos. Además, se ha identificado el cociente entre la longitud total de una línea de enlace y la distancia euclídea entre los núcleos con un índice que mide la tensión.

El conjunto de pares de átomos entre los que existe un camino de enlace constituye un grafo que se identifica con el *grafo molecular*. A lo largo de su ya dilatada historia, el análisis topológico ha corroborado que los grafos moleculares para geometrías de equilibrio son isomorfos a los grafos de la química. Esto constituye un enorme éxito de la geometrización de la mecánica cuántica.¹⁴ Más controvertidos son los casos para sistemas fuera del equilibrio, o el de interacciones muy débiles. Con respecto al primero es posible un pacto de no agresión, ya que nunca hemos sabido cómo construir grafos químicos en geometrías fuera del equilibrio. El segundo ha sido clásicamente ejemplificado por la necesidad geométrica de un punto crítico de enlace en una molécula diatómica, independientemente de su geometría y naturaleza. Por ejemplo, en una molécula diatómica constituida por dos átomos de helio siempre aparece un punto crítico de enlace, incluso si la densidad utilizada proviene de un cálculo Hartree–Fock, con potencial nuclear repulsivo. Ante esta situación, hay investigadores, como Popelier en Manchester, que consideran necesario añadir la condición de fuerzas nulas sobre los núcleos antes de realizar el análisis topológico, y diferenciar entre camino de enlace y enlace químico. Otros mantienen la puerta abierta, pues la aparición de un punto crítico de enlace viene acompañado de una acumulación de densidad electrónica desde regiones perpendiculares a la línea de enlace hacia esta, lo que siempre se ha considerado como característico de los enlaces químicos. Finalmente, existen otros campos escalares, entre los que destacamos la función de localización electrónica (ELF), que permiten diferenciar unos casos de otros.

Nos quedan por comentar dos tipos de puntos críticos hiperbólicos. Los primeros, los puntos críticos $(3, +1)$, o puntos críticos de silla tipo 2, que se denominan *puntos de anillo*, aparecen cada vez que un conjunto de enlaces encierran una región bidimensional. Análogamente, los puntos críticos $(3, +3)$, o fuentes de líneas de campo, que se denominan como *puntos de caja*, se relacionan con la existencia de anillos que encierran un volumen tridimensional.

¹³No deja de sorprender que un objeto tan alejado de la intuición química habitual se corresponda de manera tan precisa con el concepto de enlace.

¹⁴Simplemente, no tendría por qué ser así. Por ello no encontramos razones de peso que justifiquen las críticas que se oponen a la asignación topológica de grafos en las escasas situaciones en la que dicha asignación no coincide con la tradicional.

2.1.3. La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

Hasta el momento hemos comprobado cómo un análisis topológico de la densidad electrónica proporciona una imagen intuitiva de los resultados mecanocuánticos. Al dividir el espacio en regiones atómicas, e inducir relaciones de pareja entre esas regiones, que se asocian con los enlaces químicos tradicionales, atisbamos un posible camino para devolver la Mecánica Cuántica al lenguaje de los químicos.

Existen razones mucho más profundas que justifican la íntima correlación entre las magnitudes definidas en Subsecciones anteriores y el espacio real. Bader y colaboradores han tratado de mostrar cómo la topología inducida por la densidad electrónica procede de generalizar la Mecánica Cuántica para subsistemas (o regiones) de \mathbb{R}^3 .

La generalización de la Mecánica Cuántica a subsistemas finitos ha sido un tema recurrente desde los años 30. Sin embargo, esta empresa se encuentra con complicaciones de difícil superación: la aparición de *términos de superficie* que no necesariamente se anulan en las fronteras de los subsistemas. Dado que la *hermiticidad* de los operadores básicos (en particular, todos aquellos operadores que dependen de los operadores de momento \hat{p}) se fundamenta en la anulación de estos términos, estas dificultades afectan a los mismos pilares de la teoría. La *Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas* (QTAIM) proporciona una posible solución.

En 1927, Max Born propuso dotar a la función de onda de un significado estadístico. Su interpretación establece que el cuadrado complejo de la función de onda Ψ , $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$, debe identificarse con la densidad de probabilidad de encontrar al sistema en el estado descrito mediante Ψ . Dentro de un marco no relativista, esta interpretación tiene su origen en la conservación del número de partículas que componen el sistema, lo que obliga a que la densidad de probabilidad cumpla una ecuación de continuidad.

Supongamos, sin pérdida de generalidad, un sistema constituido por una partícula (de masa m) sin espín.¹⁵ Sea $\rho = |\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$ la densidad de probabilidad de la función de onda Ψ que describe el sistema. Entonces,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left[\Psi^* \hat{H} \Psi - \Psi (\hat{H} \Psi)^* \right], \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano del sistema. La segunda igualdad se obtiene sin más que utilizar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

¹⁵Las expresiones que obtendremos son simples, intuitivas y fácilmente generalizables a sistemas constituidos por una colección de partículas.

$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$. El operador de Hamilton para nuestro sistema viene determinado mediante

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}), \quad (2.17)$$

por lo que

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + \hat{V}(\vec{r})\Psi, \quad (2.18)$$

$$(\hat{H}\Psi)^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^* + \hat{V}(\vec{r})\Psi^*. \quad (2.19)$$

Sustituyendo en la Ec. 2.16 se obtiene¹⁶

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = i\frac{\hbar}{2m} [\Psi^*\nabla^2\Psi - \Psi\nabla^2\Psi^*]. \quad (2.20)$$

Teniendo en cuenta que $\nabla^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$, la ecuación anterior se puede escribir como¹⁷

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0, \quad (2.21)$$

donde

$$\vec{j} = -i\frac{\hbar}{2m} [\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - \Psi\vec{\nabla}\Psi^*] \quad (2.22)$$

es la *densidad de corriente de probabilidad*. Se puede demostrar que un fluido incompresible de densidad ρ , que discurre con una velocidad \vec{v} a lo largo de una conducción en la que varía la sección sin la presencia de fuentes ni sumideros, cumple la misma ecuación de continuidad, siendo $\vec{j} = \rho\vec{v}$ la densidad de corriente del fluido.

Retornemos a la Ec. 2.16 (segunda igualdad). A partir de esta expresión, y para un sistema cerrado y con fronteras en el infinito, se verifica que

$$\int \frac{\partial\rho}{\partial t} d\vec{r} = 0 \quad (2.23)$$

si y sólo si

$$\int \Psi^* \hat{H}\Psi d\vec{r} = \int \Psi (\hat{H}\Psi)^* d\vec{r}. \quad (2.24)$$

¹⁶Notar que el potencial $\hat{V}(\vec{r})$ es un operador multiplicativo tal que $\hat{V}(\vec{r})\Psi^*\Psi = \Psi^*\hat{V}(\vec{r})\Psi = \Psi\hat{V}(\vec{r})\Psi^*$.

¹⁷Notar que se cumplen las identidades:

$$\begin{aligned} \Psi^*\nabla^2\Psi &= \vec{\nabla} \cdot (\Psi^*\vec{\nabla}\Psi) - \vec{\nabla}\Psi^*\vec{\nabla}\Psi, \\ \Psi\nabla^2\Psi^* &= \vec{\nabla} \cdot (\Psi\vec{\nabla}\Psi^*) - \vec{\nabla}\Psi\vec{\nabla}\Psi^*. \end{aligned}$$

Por tanto, la conservación del número de partículas, Ec. 2.23, es equivalente a la condición que impone a \hat{H} ser un operador hermítico en sistemas cerrados, Ec. 2.24.

La aparición de un término de superficie en la ecuación de continuidad, Ec. 2.21, permite generalizar el concepto de hermiticidad a subsistemas Ω abiertos (finitos). Si integramos la ecuación de continuidad para el recinto Ω considerado, se obtiene¹⁸

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\vec{r} = - \int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} d\vec{r} = - \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S}, \quad (2.25)$$

donde la última igualdad expresa el cambio del número de partículas en el volumen Ω como el flujo de la densidad de corriente \vec{j} a través de las superficies frontera S . A partir de la Ec. 2.16, la expresión anterior se convierte en

$$\int_{\Omega} [\Psi^* \hat{H} \Psi - \Psi (\hat{H} \Psi)^*] d\vec{r} = -i\hbar \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S}. \quad (2.26)$$

Por tanto, la condición que debe satisfacerse para garantizar la hermiticidad del operador \hat{H} impone un requisito físico en el sistema: la densidad de corriente \vec{j} debe de tener flujo nulo a través de la superficie que envuelve al mismo. Dicho de otro modo, si deseamos que la forma de la Mecánica Cuántica permanezca inalterada en sistemas abiertos, debemos exigir condiciones en las superficies de separación. Nótese cómo en sistemas cerrados con fronteras en el infinito los términos de superficie se anulan para funciones de onda bien comportadas, ya que la función de onda y sus derivadas (como \vec{j}) se anulan en el infinito.

Otro de los graves problemas que aparecen al generalizar la Mecánica Cuántica a subsistemas procede de la propia definición de los operadores. Ya los padres de la teoría, en particular Dirac, comprendieron que definiciones equivalentes en mecánica clásica no tendrían por qué serlo en el nuevo formalismo. Por ejemplo, dada la incompatibilidad de los operadores de posición y momento, p y q , la forma clásica p^2q admite varias posibilidades en la Mecánica Cuántica: qpp , pqp y ppq .¹⁹ En nuestro caso, surge una dificultad

¹⁸Para obtener la última igualdad de la Ec. 2.25 se utiliza el *teorema de Gauss de la divergencia*, según el cual la integral extendida al volumen del recinto Ω de la divergencia de un campo vectorial \vec{A} equivale al flujo total del campo a través de las paredes del recinto:

$$\int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} d\vec{r} = \oint_S \vec{A} \cdot d\vec{S},$$

siendo $d\vec{S}$ paralelo al vector normal a la superficie del recinto en cada punto.

¹⁹Dirac propuso simetrizar todas las posibilidades para definir el análogo clásico.

similar, ya que cabe la posibilidad de que los operadores presenten distintas formas, que sólo se diferencian en términos que se anulan en el infinito. Con el fin de evitar que los valores esperados de los operadores no sean reales en un recinto finito, simetrizamos todos los resultados en el espacio complejo C , definiendo²⁰

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \Psi^* \hat{A} \Psi d\vec{r} + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \Psi \hat{A} \Psi^* d\vec{r}. \quad (2.27)$$

El operador de energía cinética para un sistema compuesto por N electrones (de masa m) viene dado por

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.28)$$

y al actuar sobre la densidad de probabilidad produce

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 (\Psi^* \Psi) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \left(\Psi^* \nabla_i^2 \Psi + \Psi \nabla_i^2 \Psi^* + 2\vec{\nabla}_i \Psi^* \cdot \vec{\nabla}_i \Psi \right). \quad (2.29)$$

Si eliminamos el tercer término de la ecuación anterior e integramos la semisuma en el recinto considerado, obtenemos el valor esperado de \hat{T} , tal y como se define en la Ec. 2.27. Debemos analizar, por tanto, el significado del término $-\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \vec{\nabla}_i \Psi^* \cdot \vec{\nabla}_i \Psi$.

Cada uno de los sumandos de la Ec. 2.29 puede integrarse sobre las coordenadas de espín del electrón considerado y sobre todas las coordenadas (espaciales y espinoriales) de los demás. Teniendo en cuenta la indistinguibilidad de las diferentes partículas,

$$\begin{aligned} -N \frac{\hbar^2}{4m} \sum_{s_1} \int \nabla_1^2 (\Psi^* \Psi) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \\ -N \frac{\hbar^2}{4m} \sum_{s_1} \int (\Psi^* \nabla_1^2 \Psi + \Psi \nabla_1^2 \Psi^*) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \\ -N \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{s_1} \int \vec{\nabla}_1 \Psi^* \cdot \vec{\nabla}_1 \Psi d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Integrando el electrón etiquetado como 1 en un volumen Ω , y reconociendo

²⁰Notar cómo esta definición coincide con la definición usual del valor esperado de un observable si el operador es hermítico.

la densidad de primer orden²¹ obtenemos

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{4m} \int_{\Omega} \nabla^2 \rho d\vec{r} &= -\frac{\hbar^2}{4m} \int_{\Omega} (\nabla^{2'} + \nabla^2) \rho_1(\vec{r}; \vec{r}') d\vec{r} \\ &- \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega} \vec{\nabla}' \vec{\nabla} \rho_1(\vec{r}; \vec{r}') d\vec{r}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

donde los operadores $\nabla^{2'}$ y $\vec{\nabla}'$ actúan sobre las funciones $\Psi^*(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N)$ antes de que se realice la integración, y ρ es la densidad electrónica.

La Ec. 2.31 permite definir dos densidades de energía cinética plausibles:

$$K = -\frac{\hbar^2}{4m} (\nabla^{2'} + \nabla^2) \rho_1(\vec{r}; \vec{r}'), \quad (2.32)$$

$$G = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}' \vec{\nabla} \rho_1(\vec{r}; \vec{r}'). \quad (2.33)$$

Además, también permite definir el operador

$$L = -\frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho, \quad (2.34)$$

relacionado con la laplaciana de la densidad. Con estas últimas deficiones, la Ec. 2.31 puede escribirse como

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} K(\vec{r}) d\vec{r} &= \int_{\Omega} G(\vec{r}) d\vec{r} + \int_{\Omega} L(\vec{r}) d\vec{r}, \\ K_{\Omega} &= G_{\Omega} + L_{\Omega}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

La energía cinética admite varias definiciones no equivalentes en subsistemas, ya que G es una densidad definida positiva, mientras que K es una densidad que puede tomar valores negativos en algunos puntos del espacio. Además, los valores esperados de estas dos densidades difieren en un término de superficie.

Retomando la topología inducida por la densidad electrónica en \mathbb{R}^3 , podemos definir un *átomo cuántico* o *átomo topológico* como un núcleo más su cuenca de atracción, que finaliza en una superficie separatriz entre cuencas

²¹La matriz densidad reducida de transición de orden n se define como

$$\rho_n(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n; \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N) d\vec{x}_{n+1} d\vec{x}_N.$$

Las matrices densidad $\rho_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_n)$ se obtienen sin más que integrar las coordenadas espinoriales de los n electrones. En el Capítulo 3 (Subsección 3.1.2) se analizan en detalle las matrices densidad reducida de transición en grupos electrónicos, íntimamente relacionados con estas matrices densidad.

vecinas (o en el infinito). Dado que las superficies separatrices son superficies de flujo local nulo (y las funciones de onda bien comportadas), Ec. 2.15, el término de superficie se anula:

$$\int_{\Omega} L(\vec{r}) d\vec{r} = -\frac{\hbar^2}{4m} \oint_S \vec{\nabla}\rho \cdot d\vec{S} = 0. \quad (2.36)$$

Por tanto, un átomo cuántico puede entenderse no sólo como un simple convenio, sino como un requisito bien fundamentado en la Mecánica Cuántica. Dicho de otro modo, los valores esperados de G y K , K_{Ω} y G_{Ω} , coinciden cuando la frontera del recinto de integración es una superficie de flujo nulo de $\vec{\nabla}\rho$, y ésta es la condición utilizada para inducir una topología en \mathbb{R}^3 . Es posible mostrar [124] que todas las densidades de energía cinética posibles dan resultados idénticos cuando se integran en recintos de flujo nulo para el gradiente de la densidad electrónica. Puesto que el resto de contribuciones energéticas de los hamiltonianos no relativistas no dependen de los operadores de momento, podemos concluir que, en esta aproximación, los recintos de la QTAIM presentan un valor esperado definido para todas las contribuciones energéticas.

La QTAIM comenzó a gestarse en la década de los 70, a partir de los estudios de R. Bader sobre el teorema del virial y su cumplimiento en regiones tridimensionales finitas. Este estudio condujo hacia la definición de cuencas del virial, que demostraron ser equivalentes a las cuencas de atracción de la densidad y permitieron una formulación completa de la Mecánica Cuántica en estos subsistemas. En particular, se cumplen muchos de los teoremas habituales de la Mecánica Cuántica y se pueden definir observables con ecuaciones de evolución análogas a las de los sistemas cerrados. En lo que sigue, comentaremos, de forma no exhaustiva, algunos *observables atómicos*, que se identifican con valores esperados en cada subsistema abierto.²² Partiremos de la existencia de *densidades de operadores* bien definidas, demostrada en los párrafos precedentes.²³

Sea \hat{O} la densidad asociada al operador \hat{O} . El valor esperado que presenta este operador puede obtenerse mediante

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\Omega} O_{\Omega}, \quad (2.37)$$

²²Los *momentos atómicos multipolares esféricos*, pilar central en las secciones venideras, se discutirán más adelante.

²³La forma de alguno de estos operadores está íntimamente relacionada con la estructura de sus cuencas, por lo que la integración en recintos que no se encuentren separados mediante superficies de flujo nulo no garantiza resultados físicamente significativos.

donde la suma se extiende a las distintas cuencas atómicas y

$$O_{\Omega} = \int_{\Omega} \hat{O} d\vec{r} \quad (2.38)$$

es el *observable atómico* asociado a la cuenca Ω .²⁴

La densidad más simple que puede integrarse en una cuenca atómica es la unidad, y determina su volumen. Sin embargo, en moléculas aisladas es difícil encontrar cuencas finitas en todas las direcciones, por lo que el volumen de las mismas es infinito. Una situación de compromiso se alcanza cuando se define el recinto de integración mediante la intersección de la cuenca atómica y una isosuperficie de densidad predefinida.²⁵ Estos volúmenes atómicos han resultado ser transferibles,²⁶ y su variación se puede relacionar con cambios en la población de las cuencas. Existen otros observables simples que han sido ampliamente estudiados, como la población electrónica de una cuenca, que se obtiene al integrar la propia densidad:

$$N_{\Omega} = \int_{\Omega} \rho d\vec{r}. \quad (2.39)$$

A su vez, estas poblaciones permiten definir la *carga atómica neta* $Q_{\Omega} = Z - N_{\Omega}$, siendo Z la carga nuclear asociada a la cuenca Ω .

La energía total de una molécula puede ser obtenida a partir de la matriz densidad reducida de primer orden, $\rho_1(\vec{r}; \vec{r}')$, y de la matriz densidad reducida (diagonal) de segundo orden, $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$, como²⁷

$$E = E_e + V_{nn} = (T + V_{ne} + V_{ee}) + V_{nn}, \quad (2.40)$$

donde

$$T = \int_{\vec{r}' \rightarrow \vec{r}} \hat{T} \rho_1(\vec{r}; \vec{r}') d\vec{r}, \quad (2.41)$$

$$V_{ne} = - \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} d\vec{r}, \quad (2.42)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.43)$$

²⁴La Ec. 2.38 puede requerir de simetrización si presenta parte compleja no nula.

²⁵Los valores de estas isosuperficies deben ser suficientemente pequeños para no despreciar contribuciones importantes al volumen, tales como $\rho = 0,002$ u.a.

²⁶Debe tenerse presente que no existe una transferibilidad *perfecta*, por lo que la acepción de transferibilidad se aplica a situaciones donde sea relativamente razonable.

²⁷Para obtener esta energía utilizamos un hamiltoniano molecular no relativista dentro de la aproximación de Born–Oppenheimer.

y

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} V_{nn}^{AB} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.44)$$

son la energía cinética total, la energía potencial de atracción entre los núcleos y los electrones, la energía de repulsión interelectrónica, y la energía de repulsión internuclear, respectivamente. En las ecuaciones anteriores, los índices A y B recorren los distintos núcleos que constituyen la molécula, $\hat{T} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \vec{\nabla}'$, \vec{R}_A indica la posición del núcleo A y $\vec{R}_{AB} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$. En nuestro grupo, se ha presentado un esquema de partición energética basado en la QTAIM, denominado Átomos Cuánticos en Interacción (IQA²⁸) [125,126,127], que recupera la energía total del sistema y dota de significado físico a cada una de las contribuciones que la componen. Según la IQA, la Ec. 2.40 puede escribirse alternativamente como

$$E = \sum_A E_{net}^A + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E_{int}^{AB}, \quad (2.45)$$

donde E_{net}^A es la *energía neta* del átomo topológico A , que contiene la suma de todas las contribuciones monoeléctricas asociadas con A y se interpreta como la energía que presenta dicho átomo dentro del sistema, mientras que E_{int}^{AB} es la *energía de interacción* entre los átomos topológicos A y B y contiene todas las interacciones interatómicas entre los núcleos y electrones de A con los núcleos y electrones de B . A su vez, la energía de interacción puede ser dividida en dos contribuciones:

$$E_{int}^{AB} = V_{cl}^{AB} + V_{xc}^{AB}, \quad (2.46)$$

donde V_{cl}^{AB} es la *energía de interacción electrostática* y V_{xc}^{AB} es la *energía de interacción de cambio y correlación* entre los electrones de los átomos topológicos A y B . En la Subsección 2.2.3 discutiremos en detalle la energía de interacción electrostática.

Es claro que la unión de diferentes cuencas atómicas genera una supercuenca que cumple todos los requisitos de la QTAIM. En el transcurso de los años, la química ha demostrado que algunas agrupaciones de átomos dotan al sistema de propiedades constantes y predecibles. A estas agrupaciones se las denomina *grupos funcionales* y pueden describirse formalmente como $\mathcal{G} = \cup_A \Omega_A$. Uno de los grandes éxitos de la QTAIM ha consistido en mostrar que las *propiedades de grupo*,

$$O_{\mathcal{G}} = \sum_A O_{\Omega_A}, \quad (2.47)$$

²⁸Estas siglas se heredan del término inglés *Interacting Quantum Atoms*.

se corresponden con las obtenidas experimentalmente, y que la *transferibilidad* de las mismas se fundamenta en la de las cuencas atómicas.

Existen dos grandes tipos de grupos transferibles. Por un lado, existen grupos que presentan separatrices, poblaciones y momentos multipolares prácticamente fijos e independientes del entorno, tal que conviene denominarlos como *grupos rígidos*. Por otro lado, existen grupos que, dentro de unos límites, adquieren o donan con cierta facilidad carga y que, por tanto, presentan propiedades que fluctúan en acuerdo con estas transferencias. Por ello, conviene denominarlos como *grupos tampón*, viéndose sometidos a los *efectos inductivos* de la química orgánica.

El buen comportamiento de las propiedades de grupo en relación con los datos disponibles ha sido mostrado una y otra vez, existiendo una vasta literatura que deja pocos territorios por explorar. Tanto es así que se ha propuesto utilizar la QTAIM como un procedimiento de *síntesis teórica* de los compuestos. De este modo, se partiría de una biblioteca de fragmentos, consistentes en las posiciones nucleares, las separatrices y el valor de las densidades. A continuación, se generarían los grupos funcionales mediante un proceso de superposición de fragmentos para, finalmente, calcular los observables moleculares por adición de los distintos observables de grupo. Estas técnicas se han aplicado a oligopéptidos, pequeños segmentos de ADN y, en general, a polímeros de estructura más o menos rígida [128].

2.2. La expansión multipolar en el marco de la QTAIM

La QTAIM nos permite introducir el concepto de átomo cuántico o topológico, mediante la partición tridimensional exhaustiva que realiza de los sistemas en estudio. De este modo posibilita la definición de una interacción electrostática entre átomos topológicos, que puede cuantificarse mediante la correspondiente energía de Coulomb. Sin embargo, debemos de ser capaces de describir la manera en que la carga se distribuye entre estos átomos. Para muchos propósitos, esto se consigue mediante la especificación de sus *momentos multipolares esféricos*. Los momentos multipolares son observables atómicos que pueden ser definidos mediante *tensores cartesianos*, o, alternativamente, mediante *tensores esféricos*, basados en los *armónicos esféricos*. Aunque ambas descripciones están íntimamente relacionadas, se prefiere el procedimiento de los tensores esféricos dada su mayor flexibilidad y potencial matemático, como consecuencia de que los momentos esféricos para un momento angular l sean tensores irreducibles de rango l .

La *expansión multipolar* de las interacciones electrostáticas está basada en una expansión en serie de la función que mide el inverso de la distancia entre los distintos elementos de carga, y ha sido ampliamente estudiada en teorías de las fuerzas intermoleculares [129]. Nuestro interés radica en trasladar el amplio conocimiento del que se dispone sobre la misma al campo de las interacciones electrostáticas entre átomos topológicos, apareciendo los multipolos esféricos de forma natural en las expresiones finales de las energías asociadas.

En la Subsección 2.2.1 se introducen los conceptos matemáticos necesarios para una plena comprensión del resto de Subsecciones, aunque el lector poco interesado puede ignorarla sin perderse ningún concepto físico novedoso. En la Subsección 2.2.2 se discuten pormenorizadamente los momentos multipolares, mientras que en la Subsección 2.2.3 se discuten las expresiones de las energías de Coulomb entre átomos topológicos obtenidas a partir de la expansión multipolar.

2.2.1. Los armónicos esféricos y los armónicos sólidos

Los *armónicos esféricos complejos* son funciones propias de los operadores de momento angular orbital, \hat{l}^2 y \hat{l}_z , por lo que pueden etiquetarse mediante los números cuánticos angular, l , y azimutal, m , relacionados con sus correspondientes valores propios. Se definen mediante [130,76,131]

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (2.48)$$

donde l puede tomar cualquier valor entero positivo (incluido el cero), m puede tomar los enteros comprendidos en el intervalo $[-l, l]$, mientras que $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \phi \leq 2\pi$ son los ángulos asociados a las coordenadas polares esféricas. Los *polinomios asociados de Legendre* $P_l^m(x)$ se definen como [132]

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^l (l+m)!}{2^l l! (l-m)!} (1-x^2)^{-m/2} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (1-x^2)^l. \quad (2.49)$$

El factor $(-1)^m$ se conoce como *factor de Condon-Shortley* y, aunque no es estrictamente necesario, su inclusión produce alternancia en el signo que presentan los armónicos esféricos con valores positivos de m . La constante de normalización viene dada por

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}. \quad (2.50)$$

Los armónicos esféricos complejos forman un conjunto ortonormal de funciones:

$$\langle Y_{l'm'} | Y_{lm} \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad (2.51)$$

como corresponde a las funciones propias de operadores mecano-cuánticos. Además, es posible demostrar que cumplen las propiedades [76]:

$$Y_{lm}^*(\hat{r}) = (-1)^m Y_{l\bar{m}}(\hat{r}), \quad (2.52)$$

$$Y_{lm}(-\hat{r}) = Y_{lm}(\hat{i}\hat{r}) = (-1)^l Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.53)$$

donde se han empleado las notaciones $\hat{r} = (\theta, \phi)$ para el ángulo sólido, $\bar{m} = -m$, así como \hat{i} para el operador inversión espacial.

La importancia de los armónicos esféricos complejos estriba en que, bajo condiciones muy generales, una función $f(\hat{r})$ que dependa de las coordenadas angulares puede expandirse en términos de estos armónicos (serie de Laplace) [133]

$$f(\hat{r}) = \sum_{l,m} f_{lm} Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.54)$$

donde

$$f_{lm} = \int_{\hat{r}} Y_{lm}^*(\hat{r}) f(\hat{r}) d\hat{r}, \quad (2.55)$$

y la integral recorre el ángulo sólido de la esfera, 4π . Dado que las coordenadas \hat{r} describen puntos en la superficie de una esfera, decimos que los armónicos esféricos forman un conjunto completo ortonormal de funciones sobre esta superficie.

La dependencia compleja en ϕ , $e^{im\phi}$, es la función propia de la proyección sobre el eje z del momento angular, \hat{l}_z . Sin embargo, se pueden escoger funciones reales sin más que combinar las funciones complejas conjugadas, obteniendo las partes real e imaginaria de las mismas. De este modo, se definen los *armónicos esféricos reales* [131]

$$S_{lm}(\hat{r}) = \begin{cases} \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} (Y_{lm}(\hat{r}) + Y_{l\bar{m}}^*(\hat{r})) & = N_{lm} P_l^m(\cos\theta) \sqrt{2} \cos(m\phi), & m > 0, \\ Y_{l0} & = N_{l0} P_l^0(\cos\theta), & m = 0, \\ \frac{(-1)^m}{i\sqrt{2}} (Y_{l|m|}(\hat{r}) - Y_{l|m|}^*(\hat{r})) & = N_{l|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta) \sqrt{2} \sin(|m|\phi), & m < 0. \end{cases} \quad (2.56)$$

Si definimos las funciones

$$\Theta_{lm}(\theta) = N_{l|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta), \quad (2.57)$$

y

$$\Phi_m(\phi) = \begin{cases} \sqrt{2} \cos(m\phi) & m > 0, \\ 1 & m = 0, \\ \sqrt{2} \operatorname{sen}(|m|\phi) & m < 0, \end{cases} \quad (2.58)$$

la Ec. 2.56 puede escribirse de forma más compacta como

$$S_{lm}(\hat{r}) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi). \quad (2.59)$$

Alternativamente, la Ec. 2.56 puede escribirse como

$$S_{lm}(\hat{r}) = \sum_{m'=-l}^l C_{mm'}^l Y_{lm'}(\hat{r}), \quad (2.60)$$

donde $C_{mm'}^l$ son los elementos de una *matriz unitaria*²⁹ y vienen determinados mediante las reglas:

1. $C_{mm'}^l = 0$ si $m \neq m'$.
2. $C_{00}^l = 1$.
3. $C_{mm}^l = (-1)^m / \sqrt{2}$.
4. $C_{m\bar{m}}^l = 1 / \sqrt{2}$.
5. $C_{\bar{m}m}^l = -i(-1)^m / \sqrt{2}$.
6. $C_{\bar{m}\bar{m}}^l = i / \sqrt{2}$.

Notar como en las cuatro últimas reglas se asume que $m > 0$.

Los armónicos esféricos reales también forman un conjunto ortonormal de funciones, ya que

$$\begin{aligned} \langle S_{l'm'} | S_{lm} \rangle &= \sum_{\nu'=-l'}^{l'} \sum_{\nu=-l}^l (C_{m'\nu'}^l)^* C_{m\nu}^l \langle Y_{l'\nu'} | Y_{l\nu} \rangle \\ &= \left[\sum_{\nu=-l}^l (C_{m'\nu}^l)^* C_{m\nu}^l \right] \delta_{l'l} = \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \end{aligned} \quad (2.61)$$

donde la segunda igualdad se deduce a partir de la ortonormalidad de los armónicos esféricos complejos, mientras que la última es consecuencia directa de que la transformación descrita mediante la Ec. 2.60 sea unitaria. Además, dado que siempre involucran en su definición armónicos complejos con el mismo l ,³⁰ deben tener su misma simetría frente a la inversión:

$$S_{lm}(-\hat{r}) = S_{lm}(\hat{i}\hat{r}) = (-1)^l S_{lm}(\hat{r}). \quad (2.62)$$

²⁹Sea \mathbf{C}^l la matriz formada por los elementos $C_{mm'}^l$ y, por tanto, de dimensión $(2l+1) \times (2l+1)$. Al tratarse de una matriz unitaria debe cumplirse que $(\mathbf{C}^l)^{-1} = (\mathbf{C}^l)^\dagger$, es decir, su matriz inversa es igual a la matriz adjunta.

³⁰Los armónicos reales S_{lm} con $m \neq 0$ son funciones propias de \hat{l}^2 , aunque dejan de serlo del operador \hat{l}_z , por lo que m deja de ser un verdadero número cuántico.

Basándonos en la completitud de los armónicos complejos podemos demostrar que los armónicos reales también forman una base completa. Si una cierta función puede expresarse como combinación lineal de armónicos esféricos complejos, también puede serlo en términos de los armónicos reales, sin más que utilizar la transformación apropiada de los coeficientes de la combinación lineal:

$$\begin{aligned} \sum_{lm} c_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) &= \sum_{lm} c_{lm} \sum_{m'} (C_{mm'}^l)^{-1} S_{lm'} \\ &= \sum_{lm'} \left[\sum_m c_{lm} (C_{m'm}^l)^* \right] S_{lm'} = \sum_{lm'} d_{lm'} S_{lm'}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

En el caso particular en que los coeficientes c_{lm} son, a su vez, armónicos esféricos complejos, se encuentra la interesante relación

$$\sum_m Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}') = \sum_m S_{lm}(\hat{r}) S_{lm}(\hat{r}'), \quad (2.64)$$

que será muy útil en secciones posteriores.

Para concluir con nuestra breve discusión sobre los armónicos esféricos reales es conveniente introducir una definición alternativa [129]:

$$\begin{cases} S_{lmc}(\hat{r}) = b_m Y_{lm}(\hat{r}) + b_{\bar{m}} Y_{l\bar{m}}(\hat{r}), \\ i S_{lms}(\hat{r}) = b_m Y_{lm}(\hat{r}) - b_{\bar{m}} Y_{l\bar{m}}(\hat{r}), \end{cases} \quad (2.65)$$

donde $mc = -lc, \dots, 0, \dots, lc$ y $ms = -ls, \dots, 0, \dots, ls$ son índices compuestos, y

$$b_m = \begin{cases} \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}}, & m > 0, \\ \frac{1}{2}, & m = 0, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}, & m < 0. \end{cases} \quad (2.66)$$

A partir de esta definición, es inmediato comprobar las siguientes propiedades:

1. $S_{l\bar{m}c}(\hat{r}) = S_{lmc}(\hat{r})$.
2. $S_{l0c}(\hat{r}) = Y_{l0}(\hat{r})$.
3. $S_{l\bar{m}s}(\hat{r}) = -S_{lms}(\hat{r})$.
4. $S_{l0s}(\hat{r}) = 0$.

Adicionalmente, el coeficiente b_m cumple la propiedad $b_{\bar{m}} = (-1)^m b_m$. También es inmediato relacionar estos armónicos esféricos con los descritos previamente. Si suponemos que $m > 0$, entonces:

1. $S_{lmc}(\hat{r}) = S_{lm}(\hat{r})$.
2. $S_{l\bar{m}c}(\hat{r}) = S_{lm}(\hat{r})$.
3. $S_{l0c}(\hat{r}) = S_{l0}(\hat{r})$.
4. $S_{lms}(\hat{r}) = S_{l\bar{m}}(\hat{r})$.
5. $S_{l\bar{m}s}(\hat{r}) = -S_{l\bar{m}}(\hat{r})$.

Se denominan *armónicos sólidos* a las funciones:

$$\mathcal{R}_{lm}(\vec{r}) = N_l r^l Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.67)$$

$$\mathcal{I}_{lm}(\vec{r}) = N_l r^{-l-1} Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.68)$$

donde $\mathcal{R}_{lm}(\vec{r})$ son los *armónicos esféricos regulares*, $\mathcal{I}_{lm}(\vec{r})$ los *armónicos esféricos irregulares*, $(r, \hat{r}) = (r, \theta, \phi)$ las coordenadas polares esféricas de \vec{r} y

$$N_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}. \quad (2.69)$$

Estas funciones satisfacen la ecuación de Laplace: $\nabla^2 \mathcal{R}_{lm}(\vec{r}) = 0$ para cualquier \vec{r} , mientras que $\nabla^2 \mathcal{I}_{lm}(\vec{r}) = 0$ excepto en el origen.

Para fines posteriores, resulta de especial relevancia conocer el *teorema de adición estándar*, que cumplen los armónicos esféricos regulares [129]:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{lm}(\vec{r} + \vec{c}) &= \sum_{l'=0}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} \sqrt{\binom{l+m}{l'+m'} \binom{l-m}{l'-m'}} \\ &\times \mathcal{R}_{l'm'}(\vec{r}) \mathcal{R}_{l-l'-m-m'}(\vec{c}). \end{aligned} \quad (2.70)$$

Además, también es necesario definir los *armónicos esféricos regulares reales*. Si utilizamos la transformación unitaria de la Ec. 2.56 para obtener los armónicos esféricos reales, entonces

$$R_{lm}(\vec{r}) = N_l r^l S_{lm}(\hat{r}). \quad (2.71)$$

Alternativamente, si utilizamos los armónicos esféricos reales definidos mediante la Ec. 2.65, obtenemos:

$$R_{lmc}(\vec{r}) = N_l r^l S_{lmc}(\hat{r}), \quad (2.72)$$

$$R_{lms}(\vec{r}) = N_l r^l S_{lms}(\hat{r}). \quad (2.73)$$

A partir de estas ecuaciones, resulta inmediato recuperar los armónicos regulares complejos utilizando la expresión

$$\mathcal{R}_{lm} = \frac{R_{lmc}(\vec{r}) + i R_{lms}(\vec{r})}{2b_m}. \quad (2.74)$$

Si, a continuación, introducimos la Ec. 2.74 en el teorema de adición, Ec. 2.70, y separamos las partes real e imaginaria, obtenemos:

$$R_{lmc}(\vec{r} + \vec{c}) = \sum_{l'=0}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} \sqrt{\binom{l+m}{l'+m'} \binom{l-m}{l'-m'}} \frac{b_m}{2b_{m'}b_{m-m'}} \times [R_{l'm'c}(\vec{r})R_{l-l'm-m'c}(\vec{c}) - R_{l'm's}(\vec{r})R_{l-l'm-m's}(\vec{c})], \quad (2.75)$$

$$R_{lms}(\vec{r} + \vec{c}) = \sum_{l'=0}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} \sqrt{\binom{l+m}{l'+m'} \binom{l-m}{l'-m'}} \frac{b_m}{2b_{m'}b_{m-m'}} \times [R_{l'm'c}(\vec{r})R_{l-l'm-m's}(\vec{c}) + R_{l'm's}(\vec{r})R_{l-l'm-m'c}(\vec{c})], \quad (2.76)$$

que son los análogos del teorema de adición para las funciones reales.

Para concluir con esta sección debemos comentar brevemente el efecto de las rotaciones de los sistemas de coordenadas en los armónicos esféricos y los armónicos sólidos. Comenzaremos por las funciones complejas, donde debemos tener presente que armónicos esféricos y armónicos sólidos dependen de las coordenadas angulares de la misma manera, por lo que transforman bajo rotaciones de forma equivalente. Sea una rotación arbitraria de un sistema de coordenadas, que denotaremos como \hat{R} . Si aplicamos esta operación a un punto cualquiera del espacio \vec{r} , obtenemos un nuevo punto \vec{r}' que se relaciona con el original mediante

$$\vec{r}' = \hat{R}\vec{r} = \mathbf{R}\vec{r}, \quad (2.77)$$

donde \mathbf{R} es la matriz asociada a la operación \hat{R} . Es posible demostrar que, para la operación \hat{R} , se cumple³¹

$$\hat{R}Y_{lm}(\hat{r}) = Y_{lm}(\mathbf{R}^{-1}\hat{r}) = \sum_{m'=-l}^l Y_{lm'}(\hat{r})D_{m'm}^l(\hat{R}), \quad (2.78)$$

es decir, los armónicos complejos rotados pueden expresarse como una combinación lineal de los armónicos originales con el mismo l . La matriz $D_{m'm}^l(\hat{R})$ se conoce como *matriz de rotación de Wigner* o *función D de Wigner*, y se define simbólicamente mediante

$$D_{m'm}^l(\hat{R}) = \langle Y_{lm'} | \hat{R} | Y_{lm} \rangle. \quad (2.79)$$

Toda rotación se puede expresar mediante los *ángulos de Euler* (α, β, γ) , que se describen en la Fig. 2.2. Por tanto, las matrices de rotación de Wigner pueden hacerse depender de dichos ángulos:

$$D_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im'\alpha} d_{m'm}^l(\beta) e^{-im\gamma}, \quad (2.80)$$

³¹Ecuaciones equivalentes existen para los armónicos esféricos regulares e irregulares, $\mathcal{R}_{lm}(\vec{r})$ y $\mathcal{I}_{lm}(\vec{r})$, sin más que sustituirlos por los armónicos esféricos en la Ec. 2.78.

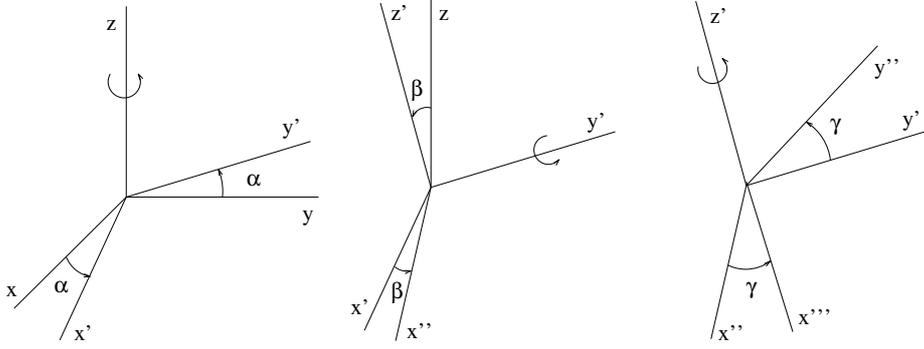


Figura 2.2: Descripción de una rotación arbitraria en términos de los ángulos de Euler.

donde los $d_{m'm}^l(\beta)$ son siempre reales. Los armónicos esféricos reales³² también cumplen una ecuación similar a la Ec. 2.78,

$$\hat{R}S_{lm}(\hat{r}) = S_{lm}(\mathbf{R}^{-1}\hat{r}) = \sum_{m'=-l}^l S_{lm'}(\hat{r})\Delta_{m'm}^l(\hat{R}), \quad (2.81)$$

donde la matriz $\Delta^l(\hat{R})$ es el equivalente de la matriz de Wigner para el caso real. La relación con estas últimas puede obtenerse mediante

$$\begin{aligned} \Delta_{m'm}^l(\hat{R}) &= \langle S_{m'} | \hat{R} | S_{lm} \rangle = \sum_{m''m'''} (C_{m'm''}^l)^* C_{mm'''}^l \langle Y_{lm''} | \hat{R} | Y_{lm'''} \rangle \\ &= \sum_{m''m'''} (C_{m'm''}^l)^* D_{m''m'''}^l(\hat{R}) (C_{m''m}^l)^t, \end{aligned} \quad (2.82)$$

que puede escribirse en forma matricial como

$$\Delta^l(\hat{R}) = (\mathbf{C}^l)^* \mathbf{D}^l(\hat{R}) (\mathbf{C}^l)^t \quad \implies \quad \mathbf{D}^l(\hat{R}) = (\mathbf{C}^l)^t \Delta^l(\hat{R}) (\mathbf{C}^l)^*. \quad (2.83)$$

Existen algoritmos de obtención para las matrices $\Delta^l(\hat{R})$ [134,18], por lo que las supondremos conocidas.

2.2.2. Los momentos atómicos multipolares esféricos

En la Subsección 2.1.3 discutimos algunos observables atómicos de interés. Sin embargo, omitimos deliberadamente los *momentos atómicos multipolares esféricos* o, abreviadamente, los multipolos QTAIM. En esta Subsección introduciremos estos observables atómicos.

³²De nuevo, los armónicos sólidos reales $R_{lm}(\vec{r})$ cumplen una ecuación equivalente.

Los momentos atómicos multipolares esféricos complejos se definen como

$$Q_{lm}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \mathcal{R}_{lm}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.84)$$

donde Ω es la cuenca atómica asociada al átomo topológico, $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica del sistema³³ y $\mathcal{R}_{lm}(\vec{r})$ son los armónicos esféricos regulares introducidos en la Subsección anterior. Por cuestiones de simplicidad es más interesante trabajar con multipolos QTAIM reales, para los que disponemos de dos posibles definiciones. Si utilizamos los armónicos esféricos regulares reales descritos mediante la Ec. 2.71, obtenemos los multipolos reales

$$Q_{lm}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) R_{lm}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.85)$$

Estos multipolos reales, en concordancia con la transformación descrita en la Ec. 2.60, se relacionan con sus análogos complejos mediante la transformación unitaria

$$Q_{lm}(\Omega) = \sum_{m'=-l}^l C_{mm'}^l Q_{lm'}(\Omega), \quad (2.86)$$

donde las matrices \mathbf{C}^l han sido definidas en la Subsección anterior. Alternativamente, si utilizamos los armónicos esféricos regulares descritos mediante las Ecs. 2.72 y 2.73 se obtiene

$$Q_{lmc}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) R_{lmc}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.87)$$

$$Q_{lms}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) R_{lms}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.88)$$

Es inmediato relacionar los diferentes multipolos reales. Si suponemos $m > 0$, entonces:

- | | |
|--|---|
| 1. $Q_{lmc}(\Omega) = Q_{lm}(\Omega).$ | 4. $Q_{lms}(\Omega) = Q_{l\bar{m}}(\Omega).$ |
| 2. $Q_{l\bar{m}c}(\Omega) = Q_{lm}(\Omega).$ | 5. $Q_{l\bar{m}s}(\Omega) = -Q_{l\bar{m}}(\Omega).$ |
| 3. $Q_{l0c}(\Omega) = Q_{l0}(\Omega).$ | 6. $Q_{l0s}(\Omega) = 0.$ |

Analicemos detalladamente los multipolos QTAIM reales definidos mediante la Ec. 2.85. A partir de la definición de las funciones $R_{lm}(\vec{r})$, pueden

³³Generalmente se trata de la densidad estática del estado fundamental de la molécula.

escribirse como

$$\begin{aligned} Q_{lm}(\Omega) &= N_l \int_{\hat{r}} S_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} \int_0^{r_{\Omega}(\hat{r})} \rho(\vec{r}) r^{l+2} dr \\ &= N_l \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \operatorname{sen}\theta \int_0^{r_{\Omega}(\theta, \phi)} dr r^{l+2} \rho(r, \theta, \phi), \end{aligned} \quad (2.89)$$

donde las coordenadas polares esféricas suelen estar centradas sobre el núcleo del átomo topológico considerado. Las superficies de las cuencas atómicas suelen presentar formas complejas, completamente descritas mediante la función $r_{\Omega}(\theta, \phi)$. En la práctica, es imposible obtener expresiones analíticas para esta función, salvo ajustes simplificados, lo que dificulta enormemente la integración analítica. Además, la función $r_{\Omega}(\theta, \phi)$ impide intercambiar el orden entre las integrales angulares y la integral radial. Sin embargo, este orden puede ser alterado cuando se define la función

$$\rho^{\Omega}(\vec{r}) = \begin{cases} \rho(\vec{r}) & \text{si } \vec{r} \in \Omega, \\ 0 & \text{si } \vec{r} \notin \Omega. \end{cases} \quad (2.90)$$

De este modo, la integración de $\rho(\vec{r})$ dentro de la cuenca equivale a la integración de $\rho^{\Omega}(\vec{r})$ en todo el espacio, transformado *la integración de una función simple en un aparatoso dominio de integración en una integración de una función definida por fragmentos en un dominio de integración simple* [135]. Con estas consideraciones, la Ec. 2.89 puede escribirse equivalentemente como

$$Q_{lm}(\Omega) = \int_0^{\infty} A_{lm}^{\Omega}(r) r^{l+2} dr, \quad (2.91)$$

donde

$$A_{lm}^{\Omega}(r) = N_l \int_{\hat{r}} S_{lm}(\hat{r}) \rho^{\Omega}(\vec{r}) d\hat{r}. \quad (2.92)$$

Aunque $\rho^{\Omega}(\vec{r})$ es una función discontinua, la función $A_{lm}^{\Omega}(r)$ es continua con derivadas discontinuas para muchos casos prácticos.³⁴ Notar cómo, para alcanzar esta última ecuación, es necesario intercambiar el orden entre las integrales angulares y la integral radial.

Para muchos propósitos es interesante acomodar la carga nuclear del átomo topológico dentro de los multipolos QTAIM. Por ello, suele modificarse ligeramente su definición, tal que los nuevos multipolos se describen mediante³⁵

$$Q'_{lm}(\Omega) = Z_{\Omega} \delta_{l0} - Q_{lm}(\Omega), \quad (2.93)$$

³⁴Posponemos su discusión hasta la Sección 2.3.

³⁵Siempre que no exista ambigüedad, denotaremos los multipolos $Q'_{lm}(\Omega)$ como $Q_{lm}(\Omega)$.

siendo Z_Ω la carga nuclear. De este modo, $Q_{lm}(\Omega)$ son multipolos de carga electrónica, mientras que $Q'_{lm}(\Omega)$ son multipolos de carga total. Como resultado, el multipolo QTAIM con $l = m = 0$

$$Q'_{00}(\Omega) = Z_\Omega - N_\Omega = Q_\Omega \quad (2.94)$$

coincide con la carga atómica neta.

Para algunas aplicaciones que discutiremos en próximas Secciones es necesario modificar el origen de coordenadas del sistema referencia local en el que obtenemos los multipolos QTAIM.³⁶ Suponemos, por tanto, que se desea trasladar el origen a una posición \vec{c} en el sistema global de coordenadas.³⁷ Si tenemos en cuenta las versiones del teorema de adición estándar con armónicos esféricos regulares reales, Ecs. 2.75 y 2.76, se obtiene

$$Q_{l\kappa}^C(\Omega) = \sum_{l'\kappa'} Q_{l'\kappa'}^O(\Omega) W_{l'\kappa',l\kappa}(\vec{c}). \quad (2.95)$$

$Q_{l\kappa}^O(\Omega)$ representa el multipolo QTAIM real respecto al origen \vec{o} , mientras que $Q_{l\kappa}^C(\Omega)$ hace lo propio con el multipolo real desplazado al nuevo origen \vec{c} . El sumatorio recorre el índice $l' = 0, \dots, l$, así como $\kappa' = 0, 1c, 1s, \dots, l'c, l's$ para cada l' . La función $W_{l'\kappa',l\kappa}(\vec{c})$ se describe mediante:

$$\begin{aligned} W_{l'm'c,lmc}(\vec{c}) &= W_{l'm's,lms}(\vec{c}) \\ &= \sqrt{\binom{l+m}{l'+m'} \binom{l-m}{l'-m'}} \frac{b_m}{2b_{m'}b_{m-m'}} R_{l-l'm-m'c}(\vec{c}), \end{aligned} \quad (2.96)$$

$$\begin{aligned} W_{l'm'c,lms}(\vec{c}) &= -W_{l'm's,lmc}(\vec{c}) \\ &= \sqrt{\binom{l+m}{l'+m'} \binom{l-m}{l'-m'}} \frac{b_m}{2b_{m'}b_{m-m'}} R_{l-l'm-m's}(\vec{c}). \end{aligned} \quad (2.97)$$

Por tanto, el multipolo desplazado puede obtenerse como combinación lineal de los momentos originales con menor o igual número cuántico angular. Además, el cambio de origen preserva la información topológica y, de hecho, no influye en la transferibilidad de los multipolos. Sin embargo, el desplazamiento puede reducir la simetría original presente en los multipolos de partida.³⁸ Como consecuencia, un cambio de origen puede generar la necesidad de considerar un conjunto infinito de multipolos desplazados, incluso

³⁶Generalmente los multipolos QTAIM se refieren a sistemas cartesianos centrados en el núcleo de la cuenca atómica.

³⁷Generalmente el sistema global es definido como un conjunto de ejes cartesianos fijos en el espacio y, a menudo, sólo proporciona un marco de referencia común abstracto.

³⁸Tomemos como ejemplo una cuenca atómica esférica y centrada en el origen \vec{o} . Esta cuenca queda completamente descrita mediante el monopolio Q_{00}^O . Sin embargo, si describimos el mismo átomo respecto a un origen alternativo \vec{c} se requerirá un número elevado de multipolos.

cuando el átomo topológico puede ser descrito exactamente en términos de un número finito de multipolos de partida.

Para concluir con esta Subsección comentaremos el efecto de las rotaciones en los momentos atómicos multipolares esféricos. Sean dos sistemas de referencia que comparten un origen común³⁹, y a los que denotaremos mediante G y L . Todo punto \vec{r} descrito en el sistema de referencia L se relaciona con el punto \vec{r}' del sistema G mediante una rotación \hat{R} , tal y como se muestra en la Ec. 2.77. Sea $\mathcal{Q}_{lm}^G(\Omega)$ el multipolo QTAIM complejo obtenido en el sistema de referencia G , mientras que $\mathcal{Q}_{lm}^L(\Omega)$ es el multipolo obtenido en el sistema de referencia L . A partir de la Ec. 2.84, es inmediato demostrar que

$$\mathcal{Q}_{lm}^L(\Omega) = \sum_{m'=-l}^l \mathcal{Q}_{lm'}^G(\Omega) D_{m'm}^l(\hat{R}). \quad (2.98)$$

Finalmente, para las funciones $A_{lm}^\Omega(r)$ y los multipolos QTAIM reales también pueden obtenerse expresiones análogas:

$$A_{lm}^{\Omega,L}(r) = \sum_{m'=-l}^l A_{lm'}^{\Omega,G}(r) \Delta_{m'm}^l(\hat{R}), \quad (2.99)$$

$$Q_{lm}^L(\Omega) = \sum_{m'=-l}^l Q_{lm'}^G(\Omega) \Delta_{m'm}^l(\hat{R}). \quad (2.100)$$

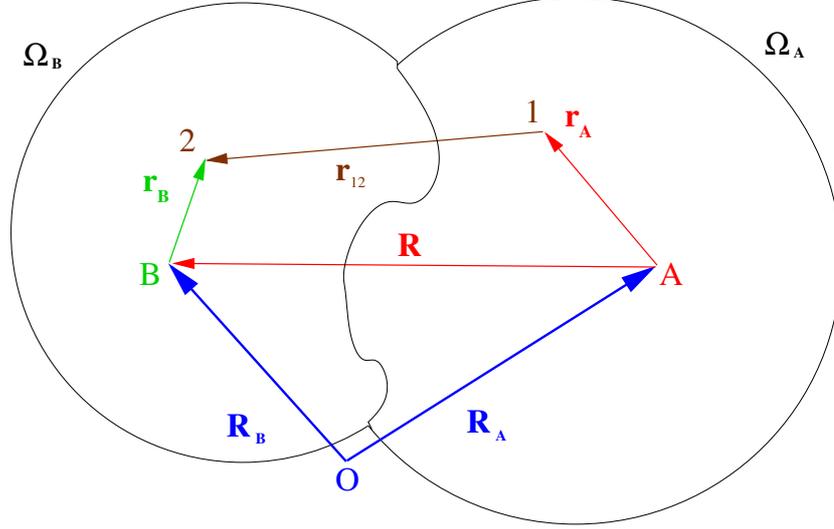
2.2.3. La expansión multipolar en la interacción electrostática entre átomos topológicos

Sean dos cuencas atómicas Ω_A y Ω_B . En la Fig. 2.3 se representa el sistema cartesiano global empleado para describir ambos átomos topológicos. Las posiciones de los núcleos A y B , pertenecientes a las cuencas Ω_A y Ω_B , están determinadas mediante los vectores \vec{R}_A y \vec{R}_B , mientras que $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$ es el vector internuclear. Asimismo, los vectores \vec{r}_1 y \vec{r}_2 indican las posiciones de elementos de carga diferenciales en las cuencas Ω_A y Ω_B , respectivamente. Por su parte, los vectores $\vec{r}'_A = \vec{r}_1 - \vec{R}_A$ y $\vec{r}'_B = \vec{r}_2 - \vec{R}_B$ indican la posición de los mismos elementos de carga, pero con respecto a la posición del núcleo de la cuenca considerada. Finalmente, la distancia entre los elementos de carga puede escribirse como $\vec{r}'_{12} = \vec{r}'_2 - \vec{r}'_1 = (\vec{R}_B + \vec{r}_2) - (\vec{R}_A + \vec{r}_1) = \vec{R} - (\vec{r}'_A - \vec{r}'_B)$.

La interacción electrostática entre dos átomos topológicos Ω_A y Ω_B se

³⁹Si los sistemas de referencia no presentan un origen común necesitaríamos realizar una traslación previa de uno de los sistemas para hacer coincidir sus orígenes.

Figura 2.3: Sistema cartesiano global empleado para describir los átomos topológicos Ω_A y Ω_B .



define mediante⁴⁰

$$E_{elec}(A, B) = \int_{\Omega_A} d\vec{r}_A \int_{\Omega_B} d\vec{r}_B \frac{\rho^{tot}(\vec{r}_A)\rho^{tot}(\vec{r}_B)}{|\vec{R} - (\vec{r}_A - \vec{r}_B)|}, \quad (2.101)$$

donde

$$\rho^{tot}(\vec{r}_A) = Z_{\Omega_A}\delta(\vec{r}_A - \vec{0}) - \rho(\vec{r}_A), \quad (2.102)$$

$$\rho^{tot}(\vec{r}_B) = Z_{\Omega_B}\delta(\vec{r}_B - \vec{0}) - \rho(\vec{r}_B), \quad (2.103)$$

siendo $\rho(\vec{r}_A)$ y $\rho(\vec{r}_B)$ la densidad electrónica total descrita con origen en A y B , respectivamente. El término $|\vec{R} - (\vec{r}_A - \vec{r}_B)|^{-1}$ impide la separación entre las integrales de ambas cuencas. La *Expansión Multipolar* (EM) de este término nos permitirá alcanzar esta separación.

La obtención de una expresión general para la EM comienza con la *expansión de Laplace* del término $|\vec{R} - (\vec{r}_A - \vec{r}_B)|^{-1}$:

$$|\vec{R} - \vec{r}|^{-1} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{R})Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.104)$$

⁴⁰La interacción electrostática entre dos átomos topológicos Ω_A y Ω_B fue introducida en la Subsección 2.1.3 mediante la notación equivalente $E_{elec}(A, B) = V_{cl}^{AB}$.

donde $\vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$, $\hat{R} = (\Theta, \Phi)$ y $\hat{r} = (\theta, \phi)$ representan las coordenadas angulares de los vectores \vec{R} y \vec{r} , mientras que $r_<$ y $r_>$ se corresponden con el menor y mayor valor de R y r . Si las cuencas atómicas se encuentran suficientemente separadas, se cumple que $r < R$.⁴¹ Utilizando la propiedad de los armónicos esféricos descrita en la Ec. 2.52 y recordando la definición de los armónicos esféricos regulares e irregulares, Ecs. 2.67 y 2.68, la expansión de Laplace se convierte en

$$|\vec{R} - \vec{r}|^{-1} = \sum_{lm} (-1)^m \mathcal{R}_{lm}(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \mathcal{I}_{l-m}(\vec{R}). \quad (2.105)$$

A continuación, se emplea el teorema de adición de los armónicos regulares, Ec. 2.70, para obtener

$$\begin{aligned} |\vec{R} - \vec{r}|^{-1} &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^m \mathcal{I}_{l-m}(\vec{R}) \sum_{l'=0}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} \sqrt{\binom{l+m}{l'+m'} \binom{l-m}{l'-m'}} \\ &\times \mathcal{R}_{l'm'}(\vec{r}_A) \mathcal{R}_{l-l'm-m'}(-\vec{r}_B). \end{aligned} \quad (2.106)$$

Llegados a este punto es conveniente introducir los cambios de variables $(l', m') \rightarrow (l_A, m_A)$ y $(l-l', m-m') \rightarrow (l_B, m_B)$, para los que se cumple que $l = l_A + l_B$ y $m = m_A + m_B$. De este modo, la ecuación anterior puede escribirse como

$$\begin{aligned} |\vec{R} - \vec{r}|^{-1} &= \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} \sqrt{\binom{l_A + l_B + m_A + m_B}{l_A + m_A} \binom{l_A + l_B - m_A - m_B}{l_A - m_A}} \\ &\times \mathcal{I}_{l_A + l_B - m_A - m_B}(\vec{R}) \mathcal{R}_{l_A m_A}(\vec{r}_A) \mathcal{R}_{l_B m_B}(\vec{r}_B) (-1)^{l_B + m_A + m_B}, \end{aligned} \quad (2.107)$$

donde hemos utilizado la propiedad $\mathcal{R}_{lm}(-\vec{r}) = (-1)^l \mathcal{R}_{lm}(\vec{r})$. Finalmente, si tenemos en cuenta la propiedad

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} l_A & l_B & l_A + l_B \\ m_A & m_B & -(m_A + m_B) \end{pmatrix} &= (-1)^{l_A - l_B + m_A + m_B} \sqrt{\frac{(2l_A)!(2l_B)!}{(2l_A + 2l_B + 1)!}} \\ &\times \sqrt{\binom{l_A + l_B + m_A + m_B}{l_A + m_A} \binom{l_A + l_B - m_A - m_B}{l_A - m_A}} \end{aligned} \quad (2.108)$$

que cumplen los *coeficientes 3j de Wigner*, obtenemos

$$|\vec{R} - (\vec{r}_A - \vec{r}_B)|^{-1} = \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} \mathcal{R}_{l_A m_A}(\vec{r}_A) \mathcal{I}_{l_A m_A l_B m_B}^G(\vec{R}) \mathcal{R}_{l_B m_B}(\vec{r}_B), \quad (2.109)$$

⁴¹Este criterio de convergencia se discutirá en detalle más adelante. Para el desarrollo de la EM, supondremos siempre que se cumple la condición $r < R$.

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{l_A m_A l_B m_B}^G(\vec{R}) &= (-1)^{l_A} \sqrt{\frac{(2l_A + 2l_B + 1)!}{(2l_A)!(2l_B)!}} \begin{pmatrix} l_A & l_B & l_A + l_B \\ m_A & m_B & -(m_A + m_B) \end{pmatrix} \\ &\times \mathcal{I}_{l_A + l_B - m_A - m_B}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.110)$$

es un tensor de interacción puramente geométrico, que denominaremos como *tensor de interacción multipolar*, y el superíndice G nos recuerda que hemos utilizado el sistema de coordenadas global de la Fig. 2.3.

Si introducimos la EM en la interacción electrostática entre las cuencas Ω_A y Ω_B , Ec. 2.101, se obtiene

$$E_{elec}(A, B) = \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} \mathcal{Q}_{l_A m_A}^G(\Omega_A) \mathcal{T}_{l_A m_A l_B m_B}^G(\vec{R}) \mathcal{Q}_{l_B m_B}^G(\Omega_B), \quad (2.111)$$

donde $\mathcal{Q}_{l_A m_A}^G(\Omega_A)$ y $\mathcal{Q}_{l_B m_B}^G(\Omega_B)$ fueron definidos mediante la Ec. 2.93. Sin embargo, esta expresión no es conveniente para su uso directo, ya que los multipolos QTAIM suelen obtenerse en sistemas locales de los átomos topológicos considerados y, por tanto, presentan una orientación arbitraria con respecto al sistema global. Sean $\mathcal{Q}_{lm}^L(\Omega)$ los multipolos obtenidos en el sistema local L . La Ec. 2.98 relaciona estos multipolos con los obtenidos en el sistema global, $\mathcal{Q}_{lm}^G(\Omega)$, siendo \hat{R} la rotación que transforma los ejes del sistema global en los del sistema local. Equivalentemente, podemos escribir las componentes globales en términos de las componentes locales:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{lm}^G(\Omega) &= \sum_{m'=-l}^l \mathcal{Q}_{lm'}^L(\Omega) D_{m'm}^l(\hat{R}^{-1}) \\ &= \sum_{m'=-l}^l \left[D_{mm'}^l(\hat{R}) \right]^* \mathcal{Q}_{lm'}^L(\Omega), \end{aligned} \quad (2.112)$$

donde la última igualdad es consecuencia de que las matrices de Wigner cumplan las identidades $\mathbf{D}^l(\hat{R}^{-1}) = \left[\mathbf{D}^l(\hat{R}) \right]^{-1} = \left[\mathbf{D}^l(\hat{R}) \right]^\dagger$. De este modo, la Ec. 2.111 toma la forma

$$E_{elec}(A, B) = \sum_{l_A m'_A} \sum_{l_B m'_B} \mathcal{Q}_{l_A m'_A}^L(\Omega_A) \mathcal{T}_{l_A m'_A l_B m'_B}^L(\vec{R}) \mathcal{Q}_{l_B m'_B}^L(\Omega_B), \quad (2.113)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{l_A m'_A l_B m'_B}^L(\vec{R}) &= \sum_{m_A m_B} \left[D_{m_A m'_A}^{l_A}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \right]^* \mathcal{T}_{l_A m_A l_B m_B}^G(\vec{R}) \\ &\times \left[D_{m_B m'_B}^{l_B}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \right]^*. \end{aligned} \quad (2.114)$$

Notar como $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ son los ángulos de Euler que describen la rotación que transforma los ejes del sistema global en los ejes del sistema local de la cuenca atómica Ω_A , con una definición equivalente de los ángulos de Euler $(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$ con respecto al sistema local de la cuenca Ω_B . Para facilitar la obtención de este último tensor se definen las funciones

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{S}}_{l_A l_B l}^{m'_A m'_B}(\hat{R}) &= i^{l_A - l_B - l} \left[\begin{pmatrix} l_A & l_B & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \sum_{m_A m_B m} \left[D_{m_A m'_A}^{l_A}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \right]^* \\ &\times \left[D_{m_B m'_B}^{l_B}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \right]^* N_l Y_{lm}(\hat{R}) \begin{pmatrix} l_A & l_B & l \\ m_A & m_B & m \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.115)$$

En términos de estas funciones, la Ec. 2.114 se transforma en

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{l_A m'_A l_B m'_B}^L(\vec{R}) &= (-1)^{l_A + l_B} \sqrt{\frac{(2l_A + 2l_B + 1)!}{(2l_A)!(2l_B)!}} R^{-l_A - l_B - 1} \\ &\times \begin{pmatrix} l_A & l_B & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \bar{\mathcal{S}}_{l_A l_B (l_A + l_B)}^{m'_A m'_B}(\hat{R}). \end{aligned} \quad (2.116)$$

Teniendo en cuenta que los coeficientes 3j de Wigner de la ecuación anterior presentan la forma explícita

$$\begin{pmatrix} l_A & l_B & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{l_A + l_B} \sqrt{\frac{(2l_A)!(2l_B)!}{(2l_A + 2l_B + 1)!}} \begin{pmatrix} l_A + l_B \\ l_B \end{pmatrix}, \quad (2.117)$$

se obtiene

$$\mathcal{T}_{l_A m'_A l_B m'_B}^L(\vec{R}) = \begin{pmatrix} l_A + l_B \\ l_B \end{pmatrix} R^{-l_A - l_B - 1} \bar{\mathcal{S}}_{l_A l_B (l_A + l_B)}^{m'_A m'_B}(\hat{R}). \quad (2.118)$$

Para algunos de estos tensores de interacción multipolares se han encontrado fórmulas explícitas [129,136,137]. Sin embargo, cuando se requieren multipolos QTAIM de orden elevado, es más conveniente el uso de relaciones de recurrencia que generen los tensores de mayor orden a partir de los de orden menor [138].

Para muchas aplicaciones prácticas resulta más sencillo trabajar con multipolos QTAIM reales. Recordando que los multipolos reales se obtienen mediante una transformación unitaria de los multipolos complejos, Ec. 2.86, es inmediato utilizar la transformación inversa para obtener la contrapartida real a la interacción electrostática de dos cuencas atómicas:

$$E_{elec}(A, B) = \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} Q_{l_A m_A}^L(\Omega_A) T_{l_A m_A l_B m_B}^L(\vec{R}) Q_{l_B m_B}^L(\Omega_B), \quad (2.119)$$

donde

$$T_{l_A m_A l_B m_B}^L(\vec{R}) = \begin{pmatrix} l_A + l_B \\ l_B \end{pmatrix} R^{-l_A - l_B - 1} \bar{S}_{l_A l_B (l_A + l_B)}^{m_A m_B}(\hat{R}) \quad (2.120)$$

son tensores de interacción reales y

$$\bar{S}_{l_A l_B (l_A + l_B)}^{m_A m_B}(\hat{R}) = \sum_{m'_A m'_B} \left(C_{m_A m'_A}^{l_A} \right)^* \bar{S}_{l_A l_B (l_A + l_B)}^{m'_A m'_B}(\hat{R}) \left[\left(C_{m'_B m_B}^{l_B} \right)^* \right]^t. \quad (2.121)$$

Estos tensores reales también pueden ser obtenidos mediante relaciones de recurrencia [138].

El término de primer orden de una teoría de perturbaciones de largo rango para las interacciones intermoleculares [129] se corresponde con la energía de interacción electrostática entre las moléculas M_A y M_B consideradas, y se define como

$$E_{elec}(M_A, M_B) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\rho^{tot}(M_A; \vec{r}_1) \rho^{tot}(M_B; \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (2.122)$$

donde la *densidad de carga total* de una molécula M viene determinada por

$$\rho^{tot}(M; \vec{r}) = \sum_{i \in M} Z_{\Omega_i} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) - \rho(M; \vec{r}). \quad (2.123)$$

En esta última ecuación el sumatorio se extiende a todos los núcleos que componen la molécula M , siendo Z_{Ω_i} y \vec{R}_i la carga y posición del núcleo i -ésimo. Asimismo, $\rho(M; \vec{r})$ es la densidad electrónica de la molécula M . Gracias a la aditividad de los observables atómicos, la energía de interacción entre dos moléculas se obtiene de manera simple como:

$$E_{elec}(M_A, M_B) = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E_{elec}(B, A). \quad (2.124)$$

A pesar de la forma compleja que suelen presentar las cuencas atómicas, se ha probado que la interacción electrostática entre moléculas (y compuestos de van der Waals) obtenida mediante la Ec. 2.124 converge a la energía exacta [139,140]. La razón principal puede encontrarse en que la convergencia de la EM está dominada por la morfología de la densidad electrónica [141], con grandes cúspides en los núcleos y un comportamiento exponencialmente decreciente (en la mayoría de los casos) en todas las direcciones.

Para concluir con esta Sección comentaremos brevemente las posibles ventajas y desventajas que surgen al utilizar la EM para calcular la energía de

interacción electrostática entre dos átomos topológicos. Dado que el tensor de la EM tiene en cuenta la disposición geométrica que presentan los átomos interactuantes, los multipolos QTAIM sólo necesitan calcularse una sola vez respecto a un sistema de referencia local arbitrario. Además, átomos topológicos en entornos semejantes presentarán un alto grado de transferibilidad, por lo que pueden simplificarse aún más los multipolos que se necesitan. Por contra, cuando la distancia entre los núcleos de los átomos sea suficientemente pequeña la EM divergerá. Como comentamos anteriormente, la Ec. 2.119 es rigurosamente convergente si se cumple la condición $|\vec{r}_A - \vec{r}_B| < R$. Para dos cuencas atómicas, esta condición se satisface exactamente si $R \geq R_A + R_B$, siendo R_A el valor máximo para la coordenada radial dentro de la cuenca Ω_A , con una definición equivalente para R_B . Denominamos *esfera de convergencia* de un átomo topológico a la esfera formada con el máximo valor de la coordenada radial en el sistema de referencia local. Dos átomos topológicos se denominan *no solapantes* cuando sus esferas de convergencia no presentan solapamiento, siendo *solapantes* en caso contrario. Únicamente entre átomos no solapantes está garantizada la convergencia de la EM.⁴²

2.3. La EM en las interacciones de Coulomb 1,2 entre átomos topológicos

La energía de enlace o SEP de los *campos de fuerza* familiares en las dinámicas moleculares se obtiene a partir de dos tipos de interacciones fundamentales. Por una parte, las *interacciones enlazantes* engloban todas las contribuciones energéticas relacionadas con las distorsiones de los enlaces. Pueden agruparse en: (a) *interacciones 1,2*, que tienen lugar entre átomos directamente enlazados y cuya energía potencial se describe mediante el modelo de Hooke y sus extensiones anarmónicas; (b) *interacciones 1,3*, entre átomos separados por dos enlaces, cuya energía potencial se describe mediante los cambios en los ángulos de enlace; y (c) *interacciones 1,4*, entre átomos separados por tres enlaces, cuya energía potencial se describe mediante expansiones de Fourier en función de los ángulos diedros. Por otra parte, las *interacciones no enlazantes*, de naturaleza muy diferente, están

⁴²Debe notarse que, en principio, las cuencas Ω_A y Ω_B pueden no ser finitas, por lo que la condición $R \geq R_A + R_B$ no se satisface en ningún caso. En la práctica, las cuencas atómicas se transforman fructíferamente en volúmenes finitos mediante la intersección con isosuperficies de densidad predefinida, tal que la mayor parte de la carga electrónica se encuentra contenida en estos volúmenes. De este modo, se asegura que los *radios de convergencia*, R_A y R_B , sean finitos y el criterio de convergencia $R \geq R_A + R_B$ pueda seguir aplicándose de manera aproximada.

inspiradas en las interacciones intermoleculares. Pueden agruparse en: (a) *interacciones de van der Waals*, que son consecuencia del solapamiento entre las nubes electrónicas de los átomos y se modelan principalmente mediante potenciales de Lennard–Jones⁴³; y (b) *interacciones electrostáticas*, que se modelan generalmente mediante cargas puntuales. Muchos campos incluyen interacciones no enlazantes para pares de átomos separados por tres o más enlaces.⁴⁴ Sin embargo, esta dicotomía entre interacciones enlazantes y no enlazantes, que puede parecer natural y justificada para la intuición química e, incluso, como el resultado de un desarrollo histórico, es arbitraria y no se encuentra fundamentada en la mecánica cuántica.⁴⁵

Obtener una descripción rigurosa de la interacción electrostática es uno de los principales problemas con que se enfrentan los campos de fuerza. Aunque el uso de cargas puntuales se encuentre ampliamente extendido, su sustitución por momentos multipolares mejora considerablemente la descripción de la interacción electrostática [142].⁴⁶ De hecho, en su artículo sobre campos de fuerza en simulación de proteínas [143], Ponder and Case concluyen que el futuro de la simulación de macromoléculas puede estar más limitado por la validez de los términos electrostáticos que por la capacidad técnica para realizar los cálculos. En los últimos años, el grupo de Popelier ha investigado ampliamente la posibilidad de diseñar futuros campos de fuerza que mitigen estos problemas, utilizando como base el método topológico para generar los diferentes tipos de átomos [6,7]. En estos campos las interacciones de Coulomb entre átomos topológicos podrían incorporarse a partir de la EM con los multipolos QTAIM, lo que reduciría enormemente el número de parámetros de ajuste necesarios.⁴⁷

La interacción electrostática existe entre dos átomos topológicos cualesquiera y puede cuantificarse mediante la energía de Coulomb correspondiente. Es sabido que la inclusión de las interacciones electrostáticas entre átomos directamente enlazados, o interacciones de Coulomb 1,2, así como entre átomos

⁴³En ocasiones, otros potenciales, como el de Buckingham o el de Morse, también son empleados para modelar la interacción de van der Waals.

⁴⁴En algunos campos de fuerza la interacción de van der Waals también se incluye para interacciones 1,3.

⁴⁵Los campos de fuerza se emplean en simulaciones atomísticas mediante potenciales de interacción, Sec. 1.1, tales que la dinámica de los átomos es tratada mediante la mecánica clásica.

⁴⁶Sirva como ejemplo el estudio del polimorfismo de cristales, donde el uso de multipolos es necesario para proporcionar una descripción exacta de la interacción electrostática.

⁴⁷Los multipolos QTAIM se obtienen mediante la densidad electrónica, que puede calcularse mediante métodos *ab initio*. Como resultado, el número de parámetros de ajuste del campo se verá ampliamente reducido, por lo menos en lo que a las interacciones electrostáticas se refiere.

separados por un enlace, o interacciones de Coulomb 1,3, mejoraría sustancialmente la exactitud de los campos de fuerza [144]. Además, podría eludir la partición arbitraria de la SEP en interacciones enlazantes y no enlazantes, con la consecuente reducción de los parámetros de ajuste. La EM con multipolos QTAIM suele converger sin problemas para interacciones de Coulomb 1, n , donde n es estrictamente mayor que 4. Por tanto, las componentes electrostáticas no enlazantes de largo rango pueden modelarse con seguridad y suficiente exactitud. Sin embargo, la EM diverge, por lo general, con las interacciones de Coulomb 1,2, 1,3 y 1,4. En la Ref. [10] se introdujo un método para mejorar la convergencia de la EM, que denominaremos abreviadamente como *método de desplazamiento de los multipolos*. Este método resultó ser eficiente a la hora de mejorar la exactitud y precisión de las interacciones de Coulomb 1,3 y 1,4, pero deja de ser válido para las interacciones de Coulomb 1,2 entre átomos directamente enlazados.

El objetivo principal de esta Sección radica en analizar diferentes implementaciones del método de desplazamiento de los multipolos, las cuales podrían mejorar la convergencia de la EM para las interacciones de Coulomb 1,2. En la Subsección 2.3.1 se discutirá la obtención de los multipolos QTAIM a partir de las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$, definidas en la Subsección 2.2.2, así como la transferibilidad que presentan dichas funciones. En la Subsección 2.3.2 se presentarán diferentes implementaciones algorítmicas del método de desplazamiento de los multipolos, discutiéndose las mejoras que produce en la convergencia de la EM entre átomos topológicos directamente enlazados.

2.3.1. Obtención de los multipolos QTAIM y transferibilidad de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$

En la Subsección 2.2.2 se definieron los multipolos QTAIM, cuya obtención se simplifica mediante el uso de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$. En esta Subsección concretaremos aún más esta obtención, desde el punto de vista algorítmico y computacional. Además, prestaremos especial atención a la posible transferibilidad de las funciones radiales.

En los diferentes programas que utilizaremos se permite una subdivisión de las cuencas atómicas. Para tal empresa, se definen las β -esferas como esferas (centradas en los núcleos de la cuencas atómicas) que presentan un radio arbitrario y se encuentran completamente incluidas en la cuenca considerada. De este modo, una cuenca atómica queda dividida en su β -esfera y la región restante necesaria para completarla, tal que los multipolos QTAIM de un átomo topológico puede obtenerse mediante

$$Q_{lm}(\Omega) = Q_{lm}^{\beta}(\Omega) + Q_{lm}^{out}(\Omega), \quad (2.125)$$

donde $Q_{lm}^{\beta}(\Omega)$ son los multipolos QTAIM para la β -esfera y $Q_{lm}^{out}(\Omega)$ los multipolos para la región restante. La principal ventaja de utilizar β -esferas es que, mientras la densidad electrónica se encuentra razonablemente próxima a la simetría esférica dentro de una β -esfera, están bien descritas mediante un número reducido de multipolos QTAIM de orden pequeño.⁴⁸ En general, los multipolos QTAIM de orden elevado surgen como consecuencia de la forma compleja que presentan las superficies de las cuencas atómicas y se incluyen en las contribuciones $Q_{lm}^{out}(\Omega)$.

En la actualidad, existe una diversidad de software que aplica el método topológico a diversos campos escalares. La mayor parte de estos códigos proceden de una adaptación más o menos fiel del trabajo original de Bader y colaboradores. El conjunto de programas que estos autores diseñaron nunca se ha transformado en un paquete de propósito general, siendo más bien una cadena de programas que realizan tareas específicas y a la que habitualmente se denomina AIMPAC. Además, todos los componentes de AIMPAC leen un fichero de descripción de la función de onda del sistema. El formato de este fichero (.WFN) se ha estandarizado, y algunos paquetes *ab initio*, tales como GAMESS o GAUSSIAN presentan opciones para escribirlo. En nuestro grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo se ha diseñado un código que pretende ser una alternativa genérica a AIMPAC, y que se conoce como PROMOLDEN [145]. En lo que resta de Capítulo, el análisis topológico de la densidad electrónica de los diversos sistemas que se presentarán se ha realizado mediante PROMOLDEN.

Para obtener las funciones radiales básicas $A_{lm}^{\Omega}(r)$ se requiere una integración angular, tal y como se indica en la Ec. 2.92. A su vez, estas funciones radiales deben de ser utilizadas en *cuadraturas numéricas radiales* para obtener los multipolos QTAIM mediante la Ec. 2.91. Por tanto, se necesitan dos discretizaciones del espacio. En primer lugar, una *rejilla radial de nodos* debe de ser definida para las cuadraturas finales, tal que la integración radial de los multipolos QTAIM pueda ejecutarse. En segundo lugar, una *rejilla angular de nodos* debe de ser definida para cada nodo de la rejilla radial, tal que las integraciones angulares de las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$ puedan llevarse a cabo. PROMOLDEN utiliza una cuadratura angular idéntica para todos los nodos de la cuadratura radial, lo que acarrea, principalmente, dos ventajas [135]: (a) permite intercambiar el orden de la integración radial y las integraciones angulares, que es la base de algoritmos con elevada eficiencia;⁴⁹ y (b) reduce el coste en la obtención de las superficies interatómicas, siendo

⁴⁸El *orden* de un multipolo QTAIM se refiere al valor de su número cuántico angular.

⁴⁹Estos algoritmos escalan como N^4 en el peor de los casos. Notar que los algoritmos de fuerza bruta para las interacciones electrostáticas exactas suelen escalar como N^6 .

suficiente determinar los puntos de la cuadratura radial que pertenecen a la cuenca atómica para todas las direcciones de la rejilla angular. Además, PROMOLDEN almacena, en ficheros de *acceso directo*, las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$ para todos los nodos de la rejilla radial de los distintos átomos topológicos, tal que cada vez que un conjunto de estas funciones sea requerido pueda recuperarse directamente del fichero.

Se ha implementado un programa auxiliar de PROMOLDEN, al que se ha venido a denominar como RHOLM, que nos permite generar los multipolos QTAIM, además de un amplio abanico de módulos que ejecutan las diversas metodologías que se irán presentando en próximas Subsecciones. Este programa requiere de los ficheros de acceso directo de las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$, así como de un fichero (.PDAT) donde se imprime información relevante sobre diversas variables implicadas en los cálculos. Estos ficheros incluyen los pesos y nodos de la cuadratura radial, necesarios para calcular los multipolos QTAIM.

Para estudiar la transferibilidad de las funciones radiales, analizaremos el comportamiento de $A_{lm}^{\Omega}(r)$ en los átomos topológicos de H presentes en las moléculas de H₂, CH₄, H₂O y LiH. Para obtener la densidad electrónica de estos sistemas se han realizado cálculos HF con el programa GAMESS.⁵⁰ A su vez, en el análisis topológico, realizado con PROMOLDEN, se utilizaron las opciones siguientes: (a) la superficie atómica de los átomos topológicos se obtuvo con una precisión de $1 \times 10^{-5} a_0$ y se utilizaron β -esferas para dividir las cuencas atómicas; (b) se utilizó la cuadratura bidimensional angular de Lebedev con 74 y 5810 nodos para las β -esferas y las regiones restantes de las cuencas, respectivamente;⁵¹ (c) aunque una cuadratura numérica puede ser elegida directamente para los valores de la coordenada radial, es computacionalmente más eficiente mapear a un intervalo $u \in [-1, +1]$ por medio de la transformación de coordenadas $r(u) = \eta \frac{(1+u)}{(1-u+a)}$, donde η es el radio de Bragg-Slater del átomo [147] y a es un parámetro que se ajusta para recuperar el intervalo de partida;⁵² y (d) se utilizaron cuadraturas radiales de Gauss-Chebyshev de segundo orden (600 nodos) y trapezoidal (500 nodos) para las β -esferas y las regiones restantes de la cuenca, respectivamente.

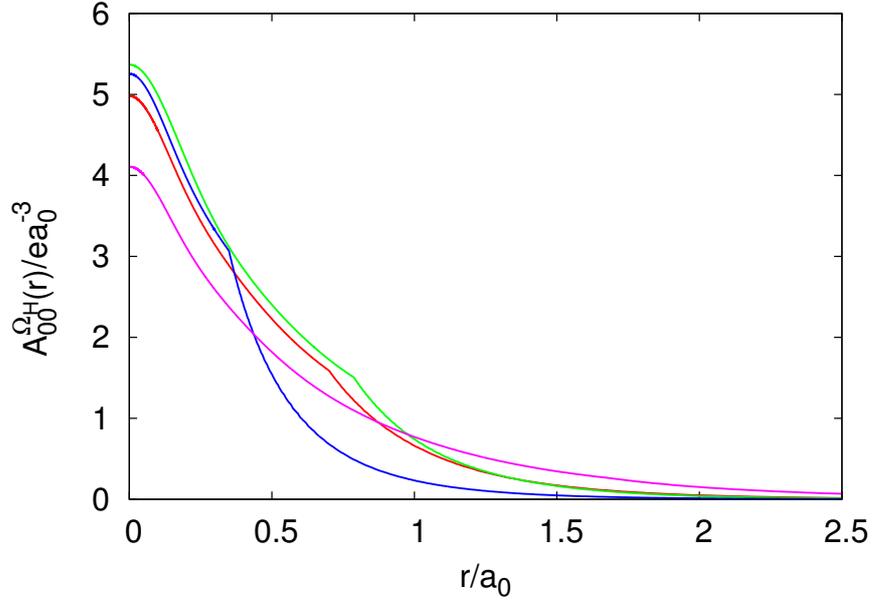
Los átomos topológicos H de las distintas moléculas pueden presentar sistemas de referencia locales con orientaciones arbitrarias. En el programa RHOLM se han implementado diversos módulos para rotar las funciones ra-

⁵⁰Como veremos en próximas Subsecciones, se han realizado cálculos CASSCF [146] para las moléculas de H₂, H₂O y LiH, que no introducen diferencias significativas en las funciones radiales de los diferentes átomos.

⁵¹La cuadratura de Lebedev sólo permite un conjunto predefinido de valores para sus nodos.

⁵²Este mapeado coincide con el propuesto por Becke en su esquema de integración numérica multicéntrica de funcionales de la densidad [148].

Figura 2.4: Funciones radiales $A_{00}^{\Omega_H}(r)$ de los átomos de H en las moléculas de H₂ (color rojo), CH₄ (color verde), H₂O (color azul) y LiH (color magenta).



diales $A_{lm}^{\Omega}(r)$, tal y como se indica en la Ec. 2.99. Uno de estos módulos, denominado como ROTDIP,⁵³ permite orientar los sistemas locales tal que el eje z coincida con el momento dipolar atómico $\vec{\mu} = (-Q_{11}(\Omega), -Q_{1-1}(\Omega), Q_{10}(\Omega))$. Esto nos asegura que la orientación de las funciones radiales $A_{00}^{\Omega}(r)$ y $A_{10}^{\Omega}(r)$ coincida para un mismo átomo en distintas moléculas.⁵⁴ Sin embargo, la orientación de los ejes x e y es arbitraria. Además, el programa RHOLM permite calcular los multipolos reales, según la Ec. 2.91.

En la Figs. 2.4 y 2.5 se presentan las funciones radiales $A_{00}^{\Omega_H}(r)$ y $A_{10}^{\Omega_H}(r)$ de los átomos de H en las distintas moléculas estudiadas. A su vez, en la Tabla 2.3 se presentan los multipolos $Q_{00}(\Omega_H)$ y $Q_{10}(\Omega_H)$ para dichos átomos. En base a estos resultados, puede concluirse que existe una correlación entre la similitud de las funciones radiales de un átomo topológico y la proximidad para los valores que presentan los multipolos QTAIM de dicho átomo. Evidentemente, esta correlación se encuentra íntimamente relacionada con el comportamiento químico de los átomos de H: las moléculas de H₂ y CH₄ presentan

⁵³Ver el Apéndice B.

⁵⁴Téngase en cuenta que los armónicos esféricos reales $S_{00}(\hat{r})$ y $S_{10}(\hat{r})$ presentan los valores de 1 y z/r , respectivamente.

Figura 2.5: Funciones radiales $A_{10}^{\Omega_H}(r)$ de los átomos de H en las moléculas de H_2 , CH_4 , H_2O y LiH . Se sigue el mismo convenio de colores de la Fig. 2.4.

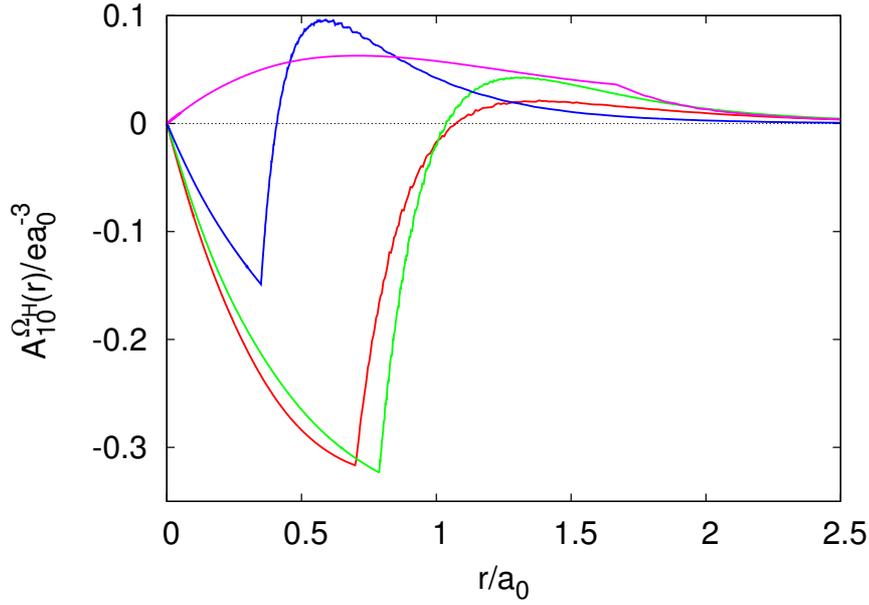


Tabla 2.3: Multipolos QTAIM de los átomos de H para $l = 0, 1$ y $m = 0$ en las moléculas de H_2 , CH_4 , H_2O y LiH . Nótese que las cargas nucleares no han sido incorporadas a los multipolos, por lo que los multipolos de rango 0 se corresponden con la población electrónica de la cuenca. Los valores de los multipolos vienen determinados en unidades atómicas (ea_0^l).

l	$Q_{l0}^{H_2}(\Omega_H)$	$Q_{l0}^{CH_4}(\Omega_H)$	$Q_{l0}^{H_2O}(\Omega_H)$	$Q_{l0}^{LiH}(\Omega_H)$
0	0.9999	1.0162	0.4081	1.9074
1	0.1022	0.1468	0.0645	0.3811

átomos de H enlazados covalentemente y muy semejantes entre sí, aunque menos semejantes al H fuertemente polar del enlace O–H de la molécula de H₂O, y con una diferencia apreciable respecto al H del LiH, que puede considerarse prácticamente como un ion hidruro. Como se discutirá en la Sección 2.4, este comportamiento permite generalizar el procedimiento multipolar para expansiones que no presentan restricciones en su convergencia.

2.3.2. El método de desplazamiento de los multipolos en las interacciones de Coulomb 1,2

En esta Subsección presentaremos diferentes implementaciones algorítmicas del método de desplazamiento de los multipolos, inicialmente presentando por el grupo de P. L. A. Popelier [10] para las interacciones de Coulomb 1,3 y 1,4, así como para las interacciones intermoleculares. Este método consiste en trasladar los sistemas de referencia locales de los átomos topológicos para mejorar la convergencia de la EM en la interacción electrostática entre los mismos. Por tanto, resulta imprescindible obtener los multipolos QTAIM en los sistemas de referencia desplazados.

En la Subsección 2.2.3 se presentó la EM en la interacción de Coulomb entre átomos topológicos, cuya expresión final para los multipolos reales se describe mediante la Ec. 2.119. Además, se concluyó que la EM es rigurosamente convergente cuando no existe solapamiento entre las esferas de convergencia de los átomos implicados. No obstante, si el solapamiento entre las esferas de convergencia es pequeño e involucra regiones atómicas para las que la densidad electrónica es relativamente pequeña, entonces la EM, aunque no pueda converger absolutamente, presenta *pseudoconvergencia* [149].⁵⁵ Se puede reducir considerablemente el solapamiento entre las esferas de convergencia, alcanzando en algunas ocasiones la ausencia total de solapamiento, mediante la traslación del origen para los sistemas locales de las cuencas, ya que el desplazamiento de los sistemas locales de las cuencas atómicas genera nuevas esferas de convergencia para los átomos topológicos.

En la Subsección 2.2.2, Ec. 2.95, se introdujo una expresión que permite desplazar los multipolos QTAIM reales definidos mediante las Ecs. 2.87 y 2.88.⁵⁶ Sin embargo, existen restricciones sobre la magnitud de los posibles desplazamientos. Las funciones $W_{l'\kappa',l\kappa}$, necesarias para desplazar los multipolos, contienen implícitamente los armónicos regulares $R_{l-l'm-m'}(\vec{c})$, siendo

⁵⁵Si el solapamiento entre las esferas de convergencia es significativo la EM diverge sin pseudoconvergencia.

⁵⁶En esta misma Subsección se mostró que estos multipolos se relacionan con los multipolos QTAIM reales definidos mediante la Ec. 2.85.

$\vec{c}(c_1, c_2, c_3)$ el *vector de desplazamiento* del origen de los multipolos.⁵⁷ Los armónicos esféricos regulares son *funciones homogéneas*, tal que cada componente contiene términos cartesianos $x^i y^j z^k$ con la misma potencia global $l = i + j + k$.⁵⁸ De este modo, los armónicos regulares $R_{l-l'-m-m'}(\vec{c})$ presentan términos proporcionales a $c^{l-l'}$. En consecuencia, si el vector de desplazamiento presenta un módulo de elevada magnitud se generarán momentos desplazados $Q_{lk}^C(\Omega)$ inaceptablemente grandes.

El desplazamiento de los multipolos presenta una complicación adicional. Como se comentó en la Subsección 2.2.2, el desplazamiento puede reducir la simetría original presente en los multipolos de partida. Por tanto, un cambio de origen puede generar la necesidad de considerar un conjunto elevado de multipolos desplazados para describir un átomo topológico perfectamente definido mediante un número reducido de multipolos de partida. De este modo, el orden requerido para la convergencia de la EM puede ser elevado, incluso si las nuevas esferas de convergencia están bien separadas, por lo que se perderá la información contenida en los multipolos de orden elevado como consecuencia del truncamiento de la EM. Sin embargo, este problema puede ser mitigado mediante el uso de β -esferas.

En el método del desplazamiento de los multipolos es imprescindible el uso de β -esferas. Esto permite dividir los multipolos de un átomo topológico en un conjunto de multipolos asociados a la β -esfera, $Q_{lm}^\beta(\Omega)$, y un conjunto de multipolos asociados a la región restante, $Q_{lm}^{out}(\Omega)$. Para mejorar la convergencia de la EM y preservar, en la medida de lo posible, la simetría,⁵⁹ sólo se permite el desplazamiento de los multipolos $Q_{lm}^{out}(\Omega)$. La interacción de Coulomb entre átomos topológicos puede fragmentarse en cuatro contribuciones:⁶⁰

$$E_{elec}(A, B) = E_{elec}^{\beta\beta}(A, B) + E_{elec}^{outout}(A, B) + E_{elec}^{\beta out}(A, B)$$

⁵⁷El *vector de desplazamiento* indica la posición del origen para sistema local final. Debe notarse cómo el nuevo origen puede localizarse en posiciones exteriores a la cuenca atómica considerada, sin alterar la partición propuesta por la QTAIM.

⁵⁸Sean los armónicos esféricos regulares $R_{lm}(\vec{r})$, definidos mediante la Ec. 2.71. Los armónicos esféricos reales definidos en las Ecs. 2.72 y 2.73 se pueden relacionar directamente con los armónicos regulares $R_{lm}(\vec{r})$. Es sencillo comprobar que

$$R_{lm}(t\vec{r}) = N_l(tr)^l S_{lm}(\hat{r}) = t^l R_{lm}(\vec{r}),$$

donde t es un escalar. Esta ecuación muestra que las funciones $R_{lm}(\vec{r})$ son homogéneas de grado l .

⁵⁹Téngase en cuenta que una β -esfera se describe correctamente mediante un número reducido de multipolos, dado que la densidad electrónica está próxima a la simetría esférica dentro de la misma.

⁶⁰Es inmediato obtener la Ec. 2.126 a partir de las Ecs. 2.125 y 2.119.

$$+ E_{elec}^{out\beta}(A, B), \quad (2.126)$$

donde

$$E_{elec}^{\eta\chi}(A, B) = \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} Q_{l_A m_A}^{\eta}(\Omega_A) T_{l_A m_A l_B m_B}(\vec{R}) Q_{l_B m_B}^{\chi}(\Omega_B), \quad (2.127)$$

siendo $\{\eta, \chi\} = \{\beta, out\}$. Dado que las β -esferas de los átomos A y B nunca solapan, la contribución $E_{elec}^{\beta\beta}(A, B)$ converge con multipolos de orden pequeño.

En el programa RHOLM se ha implementado el método del desplazamiento de los multipolos en los módulos SHIFT y MINIMUM.⁶¹ En estos módulos se mejora la convergencia de la EM en la interacción de Coulomb entre dos átomos topológicos cualesquiera del sistema en estudio.⁶² Para ello, se utilizan tres simplificaciones importantes. En primer lugar, los sistemas locales que utiliza PROMOLDEN para los átomos topológicos de una molécula se relacionan mediante simples traslaciones, tanto entre ellos como con respecto al sistema global, por lo que se evita la necesidad de rotar los multipolos QTAIM. En segundo lugar, y como consecuencia de lo anterior, se puede alcanzar una expresión analítica compacta para el tensor de interacción multipolar:⁶³

$$T_{l_A m_A l_B m_B}(\vec{R}) = 16\pi^2 N_{l_A}^{-1} N_{l_B}^{-1} (-1)^{l_A} \Delta_{l_A l_B} R^{-l_A - l_B - 1} T_{l_A m_A l_B m_B}^{l_A + l_B}(\hat{R}), \quad (2.128)$$

donde

$$\Delta_{l_A l_B} = (-1)^{l_A + l_B} \frac{(2l_A + 2l_B)! l_A! l_B!}{(l_A + l_B)! (2l_A + 1)! (2l_B + 1)!}, \quad (2.129)$$

$$T_{l_A m_A l_B m_B}^L(\hat{R}) = \sum_{M=-L}^L d_{l_A m_A l_B m_B}^{LM} S_{LM}(\hat{R}), \quad (2.130)$$

siendo $d_{l_A m_A l_B m_B}^{LM} = \langle S_{LM} | S_{l_A m_A} | S_{l_B m_B} \rangle$ los *coeficientes de Gaunt* entre armónicos esféricos reales. Por último, la carga nuclear de los átomos topológicos se acomoda en los multipolos $Q_{lm}^{\beta}(\Omega)$, de modo que $Q_{00}^{\beta'}(\Omega) = Z_{\Omega} - Q_{00}^{\beta}(\Omega)$.

Comenzaremos describiendo el algoritmo implementado en el módulo SHIFT, réplica del procedimiento utilizado en la Ref. [10] con ligeras modificaciones. Este algoritmo se presenta en forma de pseudocódigo en la Fig. 2.6.

⁶¹Ver el apéndice B.

⁶²Los átomos topológicos para los que se utiliza el método de desplazamientos no deben de haberse definido como equivalentes por simetría en el programa PROMOLDEN.

⁶³Posponemos la demostración de la validez de la Ec. 2.128 para el tensor de interacción multipolar hasta la Subsección 2.4.2.

Figura 2.6: Pseudocódigo del algoritmo implementado en el módulo SHIFT del programa RHOLM.

```

para  $\vec{c} = \vec{c}_{min}, \vec{c}_{max}$ 
  traslación del sistema local del átomo  $A$  al nuevo origen  $\vec{c}$ 
  traslación del sistema local del átomo  $B$  al nuevo origen  $-\vec{c}$ 
  obtención de los multipolos desplazados  $Q_{lm}^{out}(\Omega_A)$  y  $Q_{lm}^{out}(\Omega_B)$ 
  para  $\eta = \beta, out$ 
    para  $\chi = \beta, out$ 
      cálculo de  $E_{elec}^{\eta\chi}(A, B)$ 
      si  $E_{elec}^{\eta\chi}(A, B)$  converge
         $conv^{\eta\chi} = .T.$ 
      sino
         $conv^{\eta\chi} = .F.$ 
    fin-si
  fin-para
fin-para
si  $conv^{\eta\chi} = .T. \forall \eta, \chi$ 
  FIN DEL ALGORITMO
fin-si
fin-para
NO CONVERGE

```

Se trata de un proceso iterativo en que se realizan diferentes desplazamientos hasta alcanzar la convergencia deseada en la EM.⁶⁴ Para cada desplazamiento se ejecutan una serie de etapas. En la primera etapa se traslada el origen de los sistemas locales de los átomos implicados. A continuación, se desplazan los multipolos $Q_{lm}^{out}(\Omega)$ a sus nuevos orígenes. Finalmente, se calculan las contribuciones a la interacción de Coulomb de forma independiente. Mientras las dos primeras etapas han sido ampliamente discutidas con anterioridad, la última etapa requiere de algunas matizaciones. Para calcular las contribuciones $E_{elec}^{\eta\chi}(A, B)$ de dos átomos cualesquiera A y B se reorganiza la Ec. 2.127

⁶⁴En el módulo SHIFT se permiten tres tipos de desplazamientos: (a) desplazamientos en la dirección de la línea que une los núcleos de los átomos topológicos; (b) desplazamientos en un plano que contiene ambos núcleos; (c) desplazamientos en cualquier dirección del espacio. En todos los casos los núcleos se desplazan en sentidos opuestos. Además, una vez elegida una dirección, los desplazamientos se realizan de menor a mayor módulo del vector de desplazamiento.

para que adopte la forma equivalente:

$$E_{elec}^{\eta\chi}(A, B) = \sum_{L=1}^{l_{tot}+1} \sum_{l_A=0}^{L-1} \sum_{m_A=-l_A}^{l_A} \sum_{m_B=-L+l_A+1}^{L-l_A-1} Q_{l_A m_A}^{\eta}(\Omega_A) \times T_{l_A m_A l_B m_B}(\vec{R}) Q_{(L-l_A-1) m_B}^{\chi}(\Omega_B), \quad (2.131)$$

donde L es el *rango de la EM* y l_{tot} es el rango máximo de los multipolos QTAIM de ambos átomos. Cada contribución se define como *convergente* en un rango L cuando las diferencias en la energía entre los rangos L , $L-1$, $L-2$ y $L-3$ es menor que el *criterio de convergencia* escogido.⁶⁵ El proceso iterativo finaliza cuando se alcanza la convergencia para todas las contribuciones de la energía de Coulomb o, en su defecto, cuando se concluyen todos los desplazamientos especificados.⁶⁶

A continuación, procederemos a describir el módulo MINIMUMSHIFT, que supone una alternativa al descrito en el módulo SHIFT. Para tal empresa debemos de definir un conjunto de variables que son necesarias para completar el algoritmo implementado en dicho módulo. Se define el *error real* en la energía de Coulomb entre dos átomos topológicos A y B para un orden l_{tot} y un vector de desplazamiento \vec{c} como

$$\Lambda_{real}^{l_{tot}, \vec{c}}(A, B) = \left| E_{elec}^{l_{tot}, \vec{c}}(A, B) - E_{exact}(A, B) \right|, \quad (2.132)$$

donde $E_{elec}^{l_{tot}, \vec{c}}(A, B)$ es la energía de Coulomb obtenida mediante las Ecs. 2.126 y 2.127 utilizando los multipolos $Q_{lm}^{out}(\Omega)$ trasladados a la posición \vec{c} , tal que en la Ec. 2.127 los sumatorios sobre l_A y l_B se extienden hasta el orden l_{tot} considerado. Por su parte, $E_{exact}(A, B)$ es la energía de Coulomb *exacta* entre los átomos considerados.⁶⁷ Se define el *error de truncamiento* en la energía de Coulomb entre dos átomos topológicos A y B para un orden l_{tot} y un vector de desplazamiento \vec{c} como

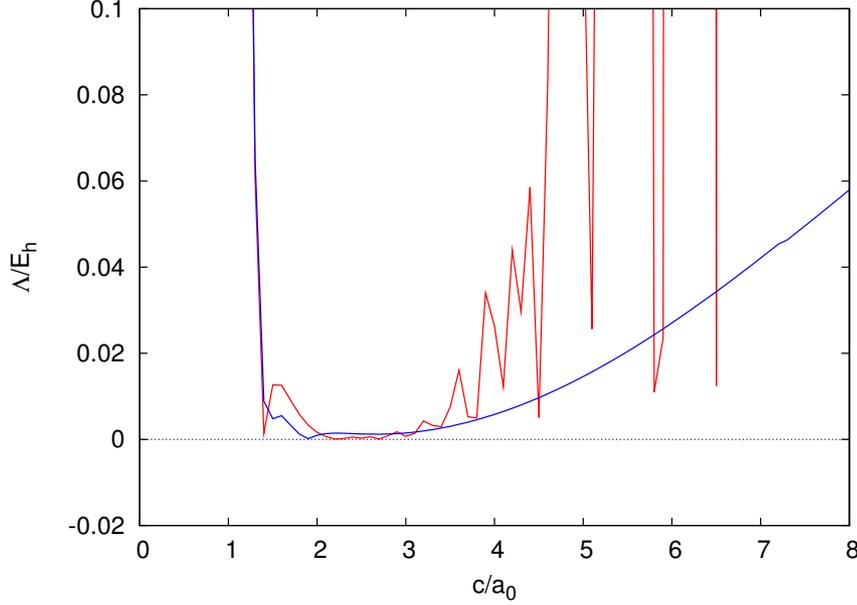
$$\Lambda_{trunc}^{l_{tot}, \vec{c}}(A, B) = \left| E_{elec}^{l_{tot}, \vec{c}}(A, B) - E_{elec}^{l_{tot}-1, \vec{c}}(A, B) \right|. \quad (2.133)$$

⁶⁵En el módulos SHIFT, el criterio de convergencia es un parámetro de entrada a especificar por el usuario. Además, debe cumplirse que $l_{tot} \geq 4$.

⁶⁶En el módulo SHIFT el usuario especifica los valores máximo y mínimo de los módulos para el vector de desplazamiento, así como las direcciones del espacio donde se ejecutan los desplazamientos.

⁶⁷En PROMOLDEN, la energía de Coulomb *exacta* entre dos átomos topológicos se estima a partir de la expansión bipolar de Kay, Todd y Silverstone, que se encuentra libre de las restricciones de convergencia presentes en la EM, tal y como veremos en la Sección 2.4.

Figura 2.7: $\Lambda_{total}^{10,\vec{c}}(\text{H}, \text{H})$ (color rojo) y $\Lambda_{real}^{10,\vec{c}}(\text{H}, \text{H})$ (color azul) frente a $|\vec{c}|$ para la molécula de H_2 , donde $d_{\text{H-H}} = 1.40 a_0$ y $E_{exact}(\text{H}, \text{H}) = 0.04247 E_h$. Los vectores de desplazamiento poseen la dirección determinada por el eje internuclear y presentan sentidos opuestos para sendos átomos topológicos.



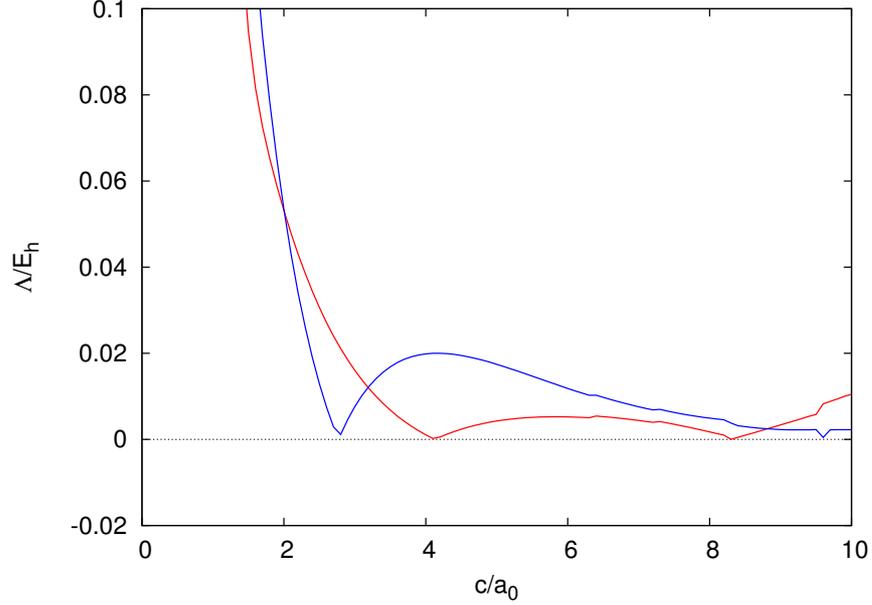
Se define el *error de desplazamiento* en la energía de Coulomb entre dos átomos topológicos A y B para un orden l_{tot} y un vector de desplazamiento \vec{c} como

$$\Lambda_{desp}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B) = \left| E_{elec}^{l_{tot},\vec{c}-\vec{c}}(A, B) - E_{elec}^{l_{tot}}(A, B) \right|, \quad (2.134)$$

donde $E_{elec}^{l_{tot}}(A, B)$ es la energía de Coulomb obtenida mediante las Ecs. 2.126 y 2.127 utilizando los multipolos originales, tal que en la Ec. 2.127 el sumatorio sobre l_A y l_B se extiende hasta el orden l_{tot} considerado. Con la nomenclatura $E_{elec}^{l_{tot},\vec{c}-\vec{c}}(A, B)$ se representa la energía de Coulomb análoga a $E_{elec}^{l_{tot}}(A, B)$, pero obtenida a partir de los multipolos $Q_{lm}^{out}(\Omega)$ desplazados \vec{c} y revertidos (desplazamiento $-\vec{c}$) al origen de partida. Para concluir con estas definiciones es necesario introducir el *error total* en la energía de Coulomb entre dos átomos topológicos A y B para un orden l_{tot} y un vector de desplazamiento \vec{c} como

$$\Lambda_{total}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B) = \Lambda_{trunc}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B) + \Lambda_{desp}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B). \quad (2.135)$$

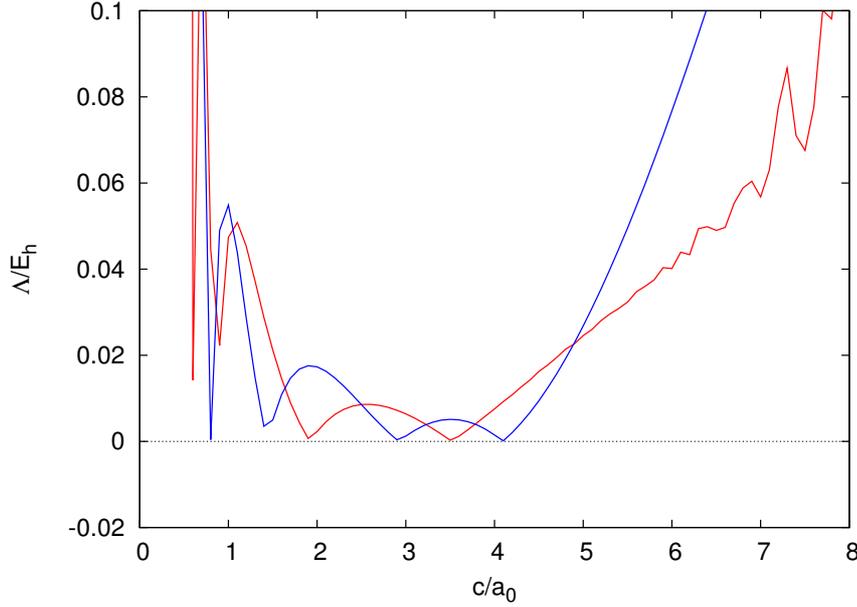
Figura 2.8: $\Lambda_{total}^{10,\vec{c}}(\text{Li}, \text{H})$ (color rojo) y $\Lambda_{real}^{10,\vec{c}}(\text{Li}, \text{H})$ (color azul) frente a $|\vec{c}|$ para la molécula de LiH, donde $d_{\text{Li-H}} = 1.25 a_0$ y $E_{exact}(\text{Li}, \text{H}) = -0.22982 E_h$. Los vectores de desplazamiento poseen la dirección determinada por el eje internuclear y presentan sentidos opuestos para sendos átomos topológicos.



En las Figs. 2.7, 2.8 y 2.9 se presentan los errores reales y los errores totales en la energía de Coulomb para interacciones 1,2 de distintas moléculas. A partir de estas figuras pueden inferirse interesantes conclusiones sobre las que se sientan las bases de la implementación algorítmica del módulo MINIMUMSHIFT. Todos los errores totales de las diversas interacciones 1,2 presentan varios mínimos a distintos desplazamientos de los sistemas locales. Sin embargo, el mínimo de menor error total no tiene por qué corresponderse con el menor error real en la energía. No obstante, existe otra variable que puede ayudarnos a escoger un mínimo que presente un error real en la energía razonable de entre el conjunto de mínimos de los errores totales para distintos desplazamientos. Definimos el *mérito del error total* en la energía de Coulomb entre dos átomos topológicos A y B para un orden l_{tot} y un vector de desplazamiento \vec{c} mediante:

$$\Pi^{l_{tot},\vec{c}}(A, B) = \frac{\sum_i^{N_{vec}} \left| \Lambda_{total}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B) - \Lambda_{total}^{l_{tot},\vec{c}_i}(A, B) \right|}{N_{vec}}. \quad (2.136)$$

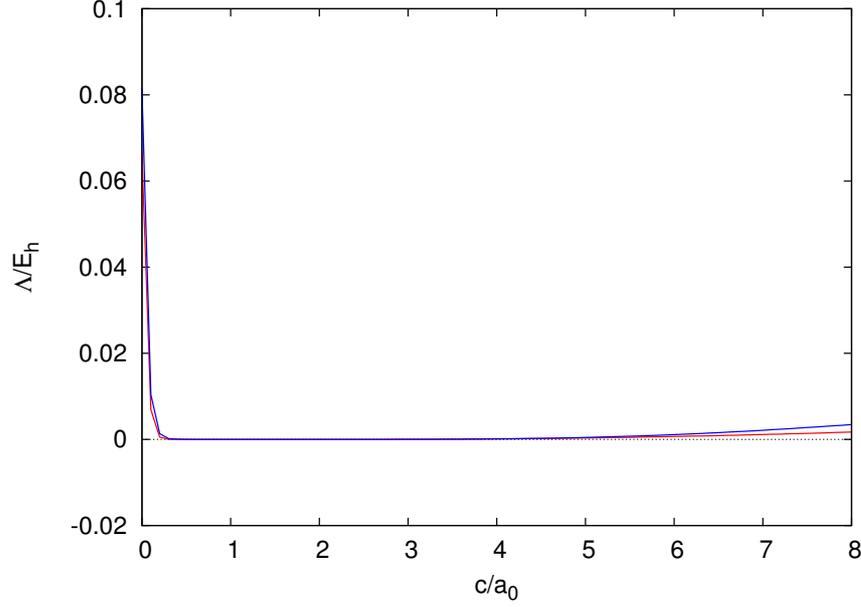
Figura 2.9: $\Lambda_{total}^{10,\vec{c}}(\text{O},\text{H})$ (color rojo) y $\Lambda_{real}^{10,\vec{c}}(\text{O},\text{H})$ (color azul) frente a $|\vec{c}|$ para la molécula de H_2O , donde $d_{\text{O-H}} = 1.78 a_0$ y $E_{exact}(\text{O},\text{H}) = -0.29201 E_h$. Los vectores de desplazamiento poseen la dirección de la línea que une los núcleos y presentan sentidos opuestos para sendos átomos topológicos.



En esta ecuación N_{vec} es el número de errores totales, para desplazamientos contiguos al $\Lambda_{total}^{tot,\vec{c}}(A,B)$ de interés, que componen el conjunto $\{\Lambda^{tot,\vec{c}_i}\}_{i=1,\dots,N_{vec}}$ que se selecciona para determinar el mérito, mientras que el sumatorio recorre cada uno de los errores que componen dicho conjunto. Pues bien, en vista del comportamiento presentado en las figuras anteriores, podemos concluir que los mínimos de los errores totales que presentan los menores méritos llevan asociados errores reales en la energía razonables para sus desplazamientos. Además, la Fig. 2.10, que presenta los mismos errores para la interacción 1,3 entre los dos átomos topológicos de H en una molécula de H_2O , nos permite comprender la eficiencia del método de los desplazamientos para interacciones entre átomos que no se encuentran directamente enlazados. En estos casos, el error real en la energía y el error total presentan un comportamiento similar, donde existe un amplio rango de desplazamientos que presentan errores reales despreciables en la energía de Coulomb.

El algoritmo implementado en el módulo MINIMUMSHIFT presenta las si-

Figura 2.10: $\Lambda_{total}^{10,\vec{c}}(\text{H}, \text{H})$ (color rojo) y $\Lambda_{real}^{10,\vec{c}}(\text{H}, \text{H})$ (color azul) frente a $|\vec{c}|$ para la molécula de H_2O , donde $d_{\text{H-H}} = 1.78 a_0$ y $E_{exact}(\text{H}, \text{H}) = 0.12945 E_h$. Los vectores de desplazamiento poseen la dirección de la línea que une los núcleos y presentan sentidos opuestos para sendos átomos topológicos.



guientes etapas:⁶⁸ (a) dado un rango máximo l_{tot} para los multipolos QTAIM de los átomos en estudio, se obtienen los $\Lambda_{total}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B)$ para un conjunto de desplazamientos $\vec{c} = \vec{c}_{min}, \dots, \vec{c}_{max}$;⁶⁹ (b) se determina el subconjunto de errores totales mínimos, así como sus méritos;⁷⁰ (c) se obtienen los *méritos relativos*, $\Pi_{rel}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B)$, del subconjunto de errores totales mínimos, donde estos méritos relativos no son más que la relación de los distintos méritos respecto del menor de ellos; y (d) se calculan los errores $\Lambda_{final}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B) = \Pi_{rel}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B)\Lambda_{total}^{l_{tot},\vec{c}}(A, B)$

⁶⁸El algoritmo implementado en el módulo MINIMUMSHIFT, aunque no es mucho más complejo que el implementado en el módulo SHIFT, no se presenta en forma de pseudocódigo, ya que resultaría muy extenso y, probablemente, no aclararía gran cosa al lector.

⁶⁹En el módulo MINIMUMSHIFT sólo se han implementado desplazamientos de los sistemas locales en la dirección dictaminada por la línea que une los núcleos de sendos átomos, y en sentidos opuestos. La razón principal es que estos desplazamientos son los que han presentado una mejor eficiencia a la hora de mejorar la convergencia de la EM. Además, el conjunto de desplazamientos es determinado por el usuario.

⁷⁰En el módulo MINIMUMSHIFT el valor de N_{vec} es un parámetro de entrada determinado por el usuario.

para el subconjunto de errores totales mínimos, tal que el menor de todos ellos determina el desplazamiento seleccionado para mejorar la EM en la energía de Coulomb entre átomos topológicos.

Para estudiar los algoritmos del método de desplazamiento de los multipolos implementados en los módulos **SHIFT** y **MINIMUMSHIFT**, analizamos el error relativo real en la energía de Coulomb entre los átomos topológicos que componen las moléculas de H₂, LiH, H₂O. Además, variamos las distancias internucleares de las distintas moléculas, con el objetivo de realizar un estudio más exhaustivo. Para obtener la densidad electrónica de los sistemas se realizaron cálculos CASSCF con el programa **GAMESS**. En el análisis topológico de la densidad electrónica, se utilizaron β -esferas para dividir las cuencas atómicas.⁷¹ Para poder comparar de forma precisa los algoritmos implementados en **SHIFT** y **MINIMUMSHIFT**, utilizamos los mismos valores para los parámetros comunes en ambos módulos: (a) el mayor rango de los multipolos QTAIM, tanto los $Q_{lm}^{\beta}(\Omega)$ como los $Q_{lm}^{out}(\Omega)$, es de $l_{tot} = 10$; (b) las traslaciones de los sistemas locales de las cuencas atómicas se realizan en la dirección determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados, y con sentidos opuestos; (c) y los módulos mínimo y máximo del vector de desplazamiento son de $c_{min} = 0 a_0$ y $c_{max} = 10 a_0$, con una diferencia de $0.2 a_0$ entre dos desplazamientos consecutivos. En el módulo **SHIFT**, la convergencia que se exige a cada una de las contribuciones a la energía de Coulomb se escoge en función del valor *exacto* obtenido mediante **PROMOLDEN**. En el módulo **MINIMUMSHIFT**, se utiliza un $N_{vec} = 4$ para calcular los distintos méritos de los errores totales. Todos los resultados se presentan en las Tablas 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7.

Comenzaremos discutiendo las limitaciones principales que presenta el algoritmo implementado en el módulo **SHIFT**:

1. **Problemas de convergencia en las contribuciones a la energía de Coulomb.**⁷² El que las interacciones 1,2 alcancen la convergencia en todas las contribuciones a la energía de Coulomb dependen críticamente del criterio de convergencia escogido. Como es lógico, los criterios de convergencia más restrictivos son los que presentan mayores problemas. Sin embargo, los criterios de convergencia más relajados, *conv3*, tampoco alcanzan la convergencia en algunas situaciones.
2. **Problema de los distintos rangos de convergencia para las contribuciones a la energía de Coulomb.** El algoritmo implementado en **SHIFT**

⁷¹El análisis topológico se realizó con **PROMOLDEN**, utilizando las mismas opciones de la Subsección 2.3.1.

⁷²Debe tenerse en cuenta que las interacciones entre distintas β -esferas siempre convergen con rangos moderados.

Tabla 2.4: Error relativo real obtenido mediante los módulos SHIFT y MINIMUMSHIFT en la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos de la molécula de H_2 para un amplio rango de distancias internucleares. $d_{\text{H-H}}$ representa la distancia internuclear, mientras que $E_{\text{exact}}(\text{H} - \text{H})$ es la interacción de Coulomb obtenida mediante PROMOLDEN. En el módulo SHIFT, la convergencia que se exige a cada una de las contribuciones a la interacción de Coulomb se escoge en función de $E_{\text{exact}}(\text{H} - \text{H})$, tal que *conv1*, *conv2* y *conv3* hacen referencia a criterios de convergencia en los que se permite un error relativo en $E_{\text{exact}}(\text{H} - \text{H})$ de 0.05, 0.1 y 0.2, respectivamente.

$d_{\text{H-H}}/a_0$	$E_{\text{exact}}(\text{H} - \text{H})/E_h$	SHIFT			MINIMUMSHIFT
		<i>conv1</i>	<i>conv2</i>	<i>conv3</i>	
0.60	0.435968	0.0041	0.0105	0.0105	0.2977
0.80	0.222788	0.0296	0.0625	0.0264	0.0793
1.00	0.122894	0.0353	0.0453	0.1441	0.0163
1.20	0.071178	0.0362	0.0296	0.0296	0.0240
1.40	0.042473		0.1181	0.0144	0.0342
1.60	0.025872		0.0187	0.0076	0.0313
1.80	0.015951		0.0673	0.1368	0.0308
1.90	0.012598			0.1719	0.0294
2.00	0.009950			0.2105	0.0288
2.20	0.006252			0.2035	0.0244
2.30	0.004957			0.0320	0.0216
2.40	0.003954				0.0186
2.50	0.003148				0.0153
2.80	0.001618				0.0062
3.00	0.001056				0.0005
3.20	0.000691				0.0028
3.60	0.000304				0.0029
4.00	0.000133				0.0272

Tabla 2.5: Error relativo real obtenido mediante los módulos SHIFT y MINIMUMSHIFT en la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos de la molécula de LiH para un amplio rango de distancias internucleares. $d_{\text{Li-H}}$ representa la distancia internuclear, mientras que $E_{\text{exact}}(\text{Li-H})$ es la interacción de Coulomb obtenida mediante PROMOLDEN. En el módulo SHIFT, la convergencia que se exige a cada una de las contribuciones a la interacción de Coulomb se escoge en función de $E_{\text{exact}}(\text{Li-H})$, tal que *conv1*, *conv2* y *conv3* hacen referencia a criterios de convergencia en los que se permite un error relativo en $E_{\text{exact}}(\text{Li-H})$ de 0.05, 0.1 y 0.2, respectivamente. Además, † indica que se alcanza la pseudoconvergencia en la EM sin necesidad de desplazar los multipolos $Q_{lm}^{\text{out}}(\Omega)$.

$d_{\text{Li-H}}/a_0$	$E_{\text{exact}}(\text{Li-H})/E_h$	SHIFT			MINIMUMSHIFT
		conv1	conv2	conv3	
3.25	-0.229818		0.1883	0.0102	0.0138
3.50	-0.218458		0.1054	0.2109	0.0056
3.75	-0.205949	0.0797	0.1015	0.1483	0.0001
4.00	-0.192524	0.0438	0.0700	0.0758	0.0043
4.25	-0.177977	0.0291	0.0320	0.0263	0.0139
4.50	-0.161786	0.0091	0.0461	0.0202	0.0093
4.75	-0.143826	0.0096	0.0144	0.0303	0.0005
5.00	-0.123785	0.0070	0.0158	0.1162†	0.0043
5.25	-0.101434	0.0187	0.0656	0.0557†	0.0050
5.50	-0.077244	0.0234	0.0336	0.0548†	0.0020
5.75	-0.051630	0.0212	0.0485	0.1094†	0.0031
6.00	-0.028609	0.0027	0.0178	0.0369†	0.0030
6.25	-0.016425	0.0049	0.0495	0.0225†	0.0003
6.50	-0.009620	0.0110	0.3803	0.0135†	0.0063
6.75	-0.005587	0.0659	0.3834	0.0231	0.0066
7.00	-0.003222	0.0310	0.1055	0.0174	0.0148
7.25	-0.001862		0.0566	0.0391	0.0228
7.50	-0.001086		0.0562	0.0206	0.0295
7.75	-0.000637		0.0492	0.0744	0.0388
8.00	-0.000378			0.0352	0.0568
8.50	-0.000141				0.0890
9.00	-0.000058				0.0862

Tabla 2.6: Error relativo real obtenido mediante los módulos SHIFT y MINIMUMSHIFT en la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos O y H de la molécula de H₂O para un amplio rango de distancias internucleares. $d_{\text{O-H}}$ es la distancia internuclear, mientras que $E_{\text{exact}}(\text{O-H})$ es la interacción de Coulomb obtenida mediante PROMOLDEN. En el módulo SHIFT, la convergencia que se exige a cada una de las contribuciones a la interacción de Coulomb se escoge en función de $E_{\text{exact}}(\text{O-H})$, tal que *conv1*, *conv2* y *conv3* hacen referencia a criterios de convergencia en los que se permite un error relativo en $E_{\text{exact}}(\text{O-H})$ de 0.05, 0.1 y 0.2, respectivamente. Además, † indica que se alcanza la pseudoconvergencia en la EM sin necesidad de desplazar los multipolos $Q_{lm}^{\text{out}}(\Omega)$.

$d_{\text{O-H}}/a_0$	$E_{\text{exact}}(\text{O-H})/E_h$	SHIFT			MINIMUMSHIFT
		conv1	conv2	conv3	
1.51	-0.322325			0.1937	0.0534
1.70	-0.303640		0.0384	0.1678	0.0305
1.89	-0.245338	0.0089	0.0485	0.0388	0.0065
2.08	-0.196288	0.0437	0.0373	0.0385	0.0028
2.27	-0.155043	0.0624	0.0880	0.1756	0.0076
2.46	-0.116537	0.0550	0.1079	0.2202†	0.0093
2.83	-0.059738	0.1063	0.1386	0.1892†	0.0085
3.21	-0.031725	0.0895	0.1591	0.1278†	0.0060
3.40	-0.023607	0.1126	0.0747	0.1277†	0.0047
3.59	-0.017695	0.0896	0.0744	0.1716†	0.0036
3.78	-0.013304	0.0988	0.1957	0.1283†	0.0035
3.97	-0.010055	0.1084	0.1346	0.0935†	0.0016
4.16	-0.007643	0.0849	0.1641†	0.0958†	0.0011
4.35	-0.005852	0.0663	0.1492†	0.0974†	0.0006
4.54	-0.004542	0.1012	0.1460†	0.0971†	0.0005
4.72	-0.003550	0.1081	0.1406†	0.1702†	0.0008
5.10	-0.002232	0.0667	0.1238†	0.1596†	0.0007
5.67	-0.001162	0.0998	0.1198†	0.12126†	0.0011
6.61	-0.000384	0.1465†	0.1508†	0.1085†	0.0182
7.56	-0.000112	0.2635†	0.2496†	0.2496†	0.0849

Tabla 2.7: Error relativo real obtenido mediante los módulos SHIFT y MINIMUMSHIFT en la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos de H de la molécula de H₂O para un amplio rango de distancias internucleares. $d_{\text{H-H}}$ es la distancia internuclear, mientras que $E_{\text{exact}}(\text{H} - \text{H})$ es la interacción de Coulomb obtenida mediante PROMOLDEN. En el módulo SHIFT, la convergencia que se exige a cada una de las contribuciones a la interacción de Coulomb se escoge en función de $E_{\text{exact}}(\text{H} - \text{H})$, tal que *conv1*, *conv2* y *conv3* hacen referencia a criterios de convergencia en los que se permite un error relativo en $E_{\text{exact}}(H - H)$ de 0.05, 0.1 y 0.2, respectivamente. Además, el módulo SHIFT alcanza la pseudoconvergencia de la EM sin necesidad de desplazar los multipolos $Q_{lm}^{\text{out}}(\Omega)$ en todos los casos.

$d_{\text{H-H}}/a_0$	$E_{\text{exact}}(\text{H} - \text{H})/E_h$	SHIFT			MINIMUMSHIFT
		conv1	conv2	conv3	
2.61	0.151560	0.0126	0.0126	0.0126	0.0117
2.75	0.133688	0.0141	0.0141	0.0141	0.0143
2.89	0.113303	0.0123	0.0123	0.0123	0.0156
3.05	0.095527	0.0101	0.0101	0.0101	0.0199
3.20	0.079748	0.0070	0.0070	0.0070	0.0252
3.36	0.064800	0.0051	0.0028	0.0028	0.0315
3.69	0.039783	0.0090	0.0110	0.0073	0.0445
4.02	0.023871	0.0194	0.0189	0.0191	0.0123
4.19	0.018508	0.0252	0.0229	0.0262	0.0145
4.36	0.014325	0.0308	0.0308	0.0333	0.0171
4.54	0.011072	0.0367	0.0367	0.0309	0.0198
4.71	0.008556	0.0427	0.0427	0.0355	0.0226
4.89	0.006620	0.0489	0.0489	0.0406	0.0253
5.06	0.005140	0.0558	0.0550	0.0459	0.0279
5.24	0.004032	0.0621	0.0600	0.0506	0.0306
5.42	0.003180	0.0637	0.0642	0.0550	0.0341
5.78	0.002029	0.0676	0.0694	0.0694	0.0409
6.32	0.001076	0.0722	0.0715	0.0745	0.0555
7.23	0.000317	0.0703	0.0689	0.0714	0.0864
8.15	0.000119	0.0607	0.0638	0.0614	0.0768

exige el cumplimiento del criterio de convergencia para cada contribución a la energía de Coulomb de manera independiente. Por tanto, cada contribución presenta un rango de convergencia $L_{cont}^{\eta X}$ característico. Al recuperar la energía de Coulomb mediante la adición de las distintas contribuciones, se introduce un error incontrolado relacionado con el distinto valor que presenten los rangos del conjunto $\{L_{\beta\beta}, L_{outut}, L_{\beta out}, L_{out\beta}\}$.⁷³ El resultado es que el error relativo real en la energía de Coulomb depende del criterio de convergencia e, implícitamente, de la diferencia en los distintos rangos $L_{cont}^{\eta X}$.⁷⁴ De este modo, escoger un criterio de convergencia idóneo depende de cada caso concreto.

El algoritmo implementado en el módulo MINIMUMSHIFT se muestra como una alternativa más recomendable, al superar las limitaciones del algoritmo implementado en el módulo SHIFT. Esto se debe, en gran medida, al hecho de eliminar el uso de varios criterios de convergencia arbitrarios y truncar todas las contribuciones a la energía de Coulomb en el mismo rango. Además, en la mayoría de los casos los errores relativos se encuentran en órdenes de magnitud razonables como para plantearse su utilización en interacciones de Coulomb enlazantes y no enlazantes.⁷⁵ Las excepciones se encontrarían en la interacción H – H de la molécula de H₂ a muy cortas distancias, con errores del 30 % y del 8 % para las distancias interatómicas de 0.6 y 0.8 a_0 , así como los errores en torno al 8 % para largas distancias en los diversos casos. Sin embargo, dado el minúsculo valor que presenta E_{exact} para estas largas distancias (menos de 1 mE_h), estos últimos pueden ser ignorados. En general, se obtienen errores relativos en torno al 2–3 % para la interacción 1,2 covalente (H–H) en casi todo el rango de distancias, menores del 1 % para las interacciones polar (O–H) e iónica (Li–H) de tipo 1,2, y en torno al 2 % para la interacción 1,3 entre los H del H₂O.

⁷³Este error producido por los diferentes rangos de convergencia $\{L_{\beta\beta}, L_{outut}, L_{\beta out}, L_{out\beta}\}$ se refleja claramente en los casos donde el módulo SHIFT obtiene la pseudconvergencia de la EM sin desplazamiento de los multipolos $Q_{lm}^{out}(\Omega)$, donde criterios de convergencia más relajados llegan a presentar errores relativos menores o iguales que criterios más restrictivos.

⁷⁴Es un rasgo general de los multipolos QTAIM $Q_{lm}(\Omega)$ el presentar un valor absoluto que crece exponencialmente con el orden l , siempre que la simetría lo permita. Por tanto, el error introducido por el desplazamiento de los multipolos $Q_{lm}^{out}(\Omega)$ se incrementa con el módulo del vector del desplazamiento, c , y el orden de los multipolos, l .

⁷⁵No debemos olvidar que se podría ajustar el parámetro N_{vec} para minimizar aún más estos errores en casos concretos. Sin embargo, este trabajo excede a las pretensiones de la presente Tesis.

2.4. Hacia una generalización de la EM en las interacciones de Coulomb entre átomos topológicos

Aunque en la Subsección 2.3.2 se ha encontrado un método capaz de mejorar la convergencia de la EM, la búsqueda de generalizaciones del procedimiento multipolar en base a expansiones que no presenten restricciones en su convergencia podría ser un camino fructífero para mejorar los campos de fuerzas. En este sentido, la *Expansión Bipolar* (EB) puede jugar un papel importante en el futuro. Sin embargo, necesitamos que sus formulaciones conserven las ventajas principales que exhibía la EM, esto es: (a) deben poder definirse momentos multipolares generalizados para los átomos topológicos, que deben presentar transferibilidades semejantes a los multipolos QTAIM introducidos en secciones anteriores; (b) sería altamente recomendable que, en las formulaciones de la EB utilizadas, se puedan obtener expresiones para la energía de Coulomb análogas a la descrita mediante la Ec. 2.119, con la presencia de tensores de interacción que dependan exclusivamente del vector internuclear.

En esta Sección se analizan dos formulaciones de la EB. En la Subsección 2.4.2 se presenta la EB de Kay, Todd y Silverstone [18,150], implementada con éxito en PROMOLDEN y, como veremos en el Capítulo 3, en el programa GPI. A su vez, la Subsección 2.4.3 presenta la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg, primero de forma general para, finalmente, obtener la formulación presentada en la Ref. [151]. Por su parte, la Subsección 2.4.1 presenta una deducción general de la EB, que servirá de punto de partida para las EB desarrolladas en las Subsecciones posteriores.

2.4.1. La Expansión Bipolar

Comenzaremos deduciendo la expansión bipolar (EB), cuyas líneas maestras se encuentran descritas en la Ref. [152]. La transformada de Fourier continua tridimensional de la función r_{12}^{-1} viene determinada mediante

$$r_{12}^{-1} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \phi(k) e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} d\vec{k}, \quad (2.137)$$

donde $\phi(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k^{-2}$. Según la Fig. 2.3, la distancia r_{12}^{-1} puede escribirse como $\vec{r}_{12} = \vec{r}_B - \vec{r}_A + \vec{R}$, tal que

$$r_{12}^{-1} = \frac{1}{2\pi^2} \int e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_B - \vec{r}_A + \vec{R})} k^{-2} d\vec{k}. \quad (2.138)$$

Las exponenciales se pueden desarrollar en términos de las *funciones esféricas de Bessel de primera clase* y los armónicos esféricos complejos:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_B} = 4\pi \sum_{l_B m_B} i^{l_B} j_{l_B}(kr_B) Y_{l_B m_B}^*(\hat{k}) Y_{l_B m_B}(\hat{r}_B), \quad (2.139)$$

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_A} = 4\pi \sum_{l_A m_A} (-1)^{l_A} i^{l_A} j_{l_A}(kr_A) Y_{l_A m_A}^*(\hat{k}) Y_{l_A m_A}(\hat{r}_A), \quad (2.140)$$

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 4\pi \sum_{LM} i^L j_L(kR) Y_{LM}^*(\hat{k}) Y_{LM}(\hat{R}), \quad (2.141)$$

donde hemos utilizado la notación $\sum_{lm} \equiv \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l$. Para muchas aplicaciones prácticas resulta ventajoso trabajar con los armónicos esféricos reales, que pueden sustituir directamente a los complejos en las ecuaciones anteriores.⁷⁶ De este modo, la Ec. 2.138 se transforma en

$$\begin{aligned} r_{12}^{-1} &= 32\pi \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} (-1)^{l_A} S_{l_A m_A}(\hat{r}_A) S_{l_B m_B}(\hat{r}_B) \sum_{LM} i^{l_A+l_B+L} d_{l_A m_A l_B m_B}^{LM} \\ &\quad \times S_{LM}(\hat{R}) \int_0^{\infty} j_{l_A}(kr_A) j_{l_B}(kr_B) j_L(kR) dk. \end{aligned} \quad (2.142)$$

Los coeficientes de Gaunt entre armónicos esféricos reales, $d_{l_A m_A l_B m_B}^{LM}$, han sido ampliamente discutidos en la Ref. [18]. Para nuestros fines, basta recordar sus reglas de selección. El coeficiente de Gaunt $d_{l_A m_A l_B m_B}^{LM}$ es nulo, al menos que se cumplan las condiciones: (a) *regla de la paridad*, $l_A + l_B + L$ es par; (b) *desigualdad triangular*, $l_A - l_B \leq L \leq l_A + l_B$; y (c) $(|m_A| - |m_B| - |M|)(|m_B| - |M| - |m_A|)(|M| - |m_A| - |m_B|) \neq 0$. Teniendo en cuenta estas reglas, se alcanza la expresión final para la EB:

$$\begin{aligned} r_{12}^{-1} &= 4\pi \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} (-1)^{l_A} S_{l_A m_A}(\hat{r}_A) S_{l_B m_B}(\hat{r}_B) \\ &\quad \times \sum_{L=|l_A-l_B|}^{l_A+l_B} V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R) T_{l_A m_A l_B m_B}^L(\hat{R}), \end{aligned} \quad (2.143)$$

donde la notación \sum' indica que el índice L del sumatorio se incrementa de 2 en 2, $T_{l_A m_A l_B m_B}^L(\hat{R})$ se define mediante la Ec. 2.130 y

$$V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R) = 8(-1)^{\lambda/2} \int_0^{\infty} j_{l_A}(kr_A) j_{l_B}(kr_B) j_L(kR) dk \quad (2.144)$$

⁷⁶La sustitución de los armónicos esféricos complejos por sus homónimos reales en las Ecs. 2.139, 2.140 y 2.141 es posible gracias al cumplimiento de la relación descrita mediante la Ec. 2.64.

con $\lambda = l_A + l_B + L$.

En la Subsección 2.2.3 se definió la interacción electrostática entre dos átomos topológicos, Ec. 2.101. Si introducimos la EB se obtiene

$$E_{elec}(A, B) = 4\pi \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} (-1)^{l_A} \sum_{L=|l_A-l_B|}^{l_A+l_B} T_{l_A m_A l_B m_B}^L(\hat{R}) \int_{\Omega_A} d\vec{r}_A S_{l_A m_A}(\hat{r}_A) \\ \times \rho^{tot}(\vec{r}_A) \int_{\Omega_B} d\vec{r}_B S_{l_B m_B}(\hat{r}_B) \rho^{tot}(\vec{r}_B) V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R). \quad (2.145)$$

La EB no presenta restricciones en su convergencia, por lo que permite obtener la interacción de Coulomb entre átomos topológicos enlazados y no enlazados. Sin embargo, dado que la función $V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R)$ depende de las tres variables r_A , r_B y R , la presente expresión de la EB no permite separar las integrales en las distintas cuencas atómicas.⁷⁷

En la Subsección 2.2.2 se introdujeron las funciones radiales $A_{lm}^\Omega(r)$, Ec. 2.92. En base a estas funciones, la Ec. 2.145 puede escribirse como

$$E_{elec}(A, B) = 4\pi \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} (-1)^{l_A} N_{l_A}^{-1} N_{l_B}^{-1} \sum_{L=|l_A-l_B|}^{l_A+l_B} T_{l_A m_A l_B m_B}^L(\hat{R}) \\ \times \int_0^\infty dr_A r_A^2 A_{l_A m_A}^{\Omega_A}(r_A) \int_0^\infty dr_B r_B^2 A_{l_B m_B}^{\Omega_B}(r_B) V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R). \quad (2.146)$$

A su vez, en la Subsección 2.3.1 se mostró cómo las funciones $A_{lm}^\Omega(r)$ presentan una transferibilidad semejante a la de los multipolos QTAIM. Por tanto, estas funciones radiales podrían convertirse en la contrapartida de los multipolos QTAIM en una posible generalización de la EM a partir de la EB.

Las distintas EB que deduciremos en las próximas Subsecciones se diferencian en la manera de calcular el discriminante $V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R)$.

2.4.2. La EB de Kay, Todd y Silverstone

La EB de Kay, Todd y Silverstone [18,150] se ha implementado en los algoritmos de PROMOLDEN⁷⁸ y del programa GPI, que discutiremos deta-

⁷⁷En general, la presencia del discriminante $V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R)$ impide la definición de multipolos QTAIM análogos a los obtenidos a partir de la ME, mientras no sea posible integrar independientemente estos observables en toda la cuenca atómica. Sin embargo, y como mostraremos en la Subsección 2.4.3, se puede factorizar el discriminante $V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R)$ en funciones que dependan únicamente de una variable. Para estos casos, la definición de multipolos vuelve a ser posible.

⁷⁸En la Subsección 2.3.2 las energías de la interacción entre átomos topológicos consideradas como *exactas* se obtuvieron a partir de la EB de Kay, Todd y Silverstone.

lladamente en el Capítulo 3. Se ha comprobado que esta expansión presenta una excelente convergencia [135].

Por razones de simplicidad, utilizaremos una notación más flexible para las funciones $V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R)$, tal que se define la función general⁷⁹

$$V_{l_1 l_2 l_3}(r_1, r_2, r_3) = 4(-1)^{\lambda/2} \int_{-\infty}^{\infty} j_{l_1}(kr_1) j_{l_2}(kr_2) j_{l_3}(kr_3) dk, \quad (2.147)$$

donde $\lambda = l_1 + l_2 + l_3$ es siempre par, ya que se cumple la regla de paridad para los números cuánticos angulares.

Las funciones esféricas de Bessel de primera clase se definen mediante la relación de Rayleigh [76]:

$$j_l(x) = (-1)^l x^l \left[\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^l \frac{\text{sen } x}{x}. \quad (2.148)$$

Si definimos el operador diferencial

$$\hat{O}_1 = r_1^{l_1} \left(\frac{1}{r_1} \frac{d}{dr_1} \right)^{l_1}, \quad (2.149)$$

podemos escribir la función de Bessel que depende de r_1 como

$$j_{l_1}(kr_1) = \frac{(-1)^{l_1}}{k^{l_1+1}} \hat{O}_1 \frac{\text{sen}(kr_1)}{r_1}, \quad (2.150)$$

donde hemos considerado que $d(kr_1) = k dr_1$. Entonces, el triple producto de las funciones esféricas de Bessel vendrá dado por⁸⁰

$$j_{l_1}(kr_1) j_{l_2}(kr_2) j_{l_3}(kr_3) = \frac{1}{k^{\lambda+3}} \hat{O}_1 \hat{O}_2 \hat{O}_3 \frac{\text{sen}(kr_1) \text{sen}(kr_2) \text{sen}(kr_3)}{r_1 r_2 r_3}. \quad (2.151)$$

A continuación, expresamos el producto de las tres funciones seno de la forma

$$\begin{aligned} \text{sen}(kr_1) \text{sen}(kr_2) \text{sen}(kr_3) &= -\frac{1}{4} \{ \text{sen}[k(r_1 + r_2 + r_3)] \\ &+ \text{sen}[k(r_1 - r_2 - r_3)] + \text{sen}[k(r_2 - r_1 - r_3)] \\ &+ \text{sen}[k(r_3 - r_1 - r_2)] \}, \end{aligned} \quad (2.152)$$

⁷⁹Para modificar el límite inferior de la integración presente en la Ec. 2.144 basta percartarse de que se trata de un integral par.

⁸⁰Debemos notar que los tres operadores \hat{O}_1 , \hat{O}_2 y \hat{O}_3 conmutan entre sí dos a dos, por lo que es indiferente el orden de los mismos en la Ec. 2.149. Además, en esta ecuación hemos omitido $(-1)^\lambda = 1$.

con lo que la Ec. 2.151 se transforma en

$$\begin{aligned} j_{l_1}(kr_1)j_{l_2}(kr_2)j_{l_3}(kr_3) &= -\frac{1}{4k^{\lambda+3}}\hat{O}_1\hat{O}_2\hat{O}_3\frac{1}{r_1r_2r_3}\{\text{sen}[k(r_1+r_2+r_3)] \\ &+ \text{sen}[k(r_1-r_2-r_3)]\text{sen}[k(r_2-r_1-r_3)] \\ &+ \text{sen}[k(r_3-r_1-r_2)]\}. \end{aligned} \quad (2.153)$$

Introduciendo la Ec. 2.153 en el integrando de la Ec. 2.147, obtenemos

$$\begin{aligned} V_{l_1l_2l_3}(r_1, r_2, r_3) &= -(-1)^{\lambda/2}\hat{O}_1\hat{O}_2\hat{O}_3\frac{1}{r_1r_2r_3}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dk}{k^{\lambda+3}}\{\text{sen}[k(r_1+r_2+r_3)] \\ &+ \text{sen}[k(r_1-r_2-r_3)] + \text{sen}[k(r_2-r_1-r_3)] \\ &+ \text{sen}[k(r_3-r_1-r_2)]\}. \end{aligned} \quad (2.154)$$

Las integrales de la ecuación anterior presentan la solución analítica:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{\text{sen}(ka)}{k^{\lambda+3}} = \frac{\pi(-1)^{\lambda/2+1}a^{\lambda+2}}{(\lambda+2)!}\text{sign}(a), \quad (2.155)$$

donde sign es la función signo. Utilizando la Ec. 2.155 para resolver las tres integrales de la Ec. 2.154 y reorganizando términos obtenemos:

$$\begin{aligned} V_{l_1l_2l_3}(r_1, r_2, r_3) &= \frac{\pi}{(\lambda+2)!}\hat{O}_1\hat{O}_2\hat{O}_3\frac{1}{r_1r_2r_3}\{\text{sign}(r_1+r_2+r_3)(r_1+r_2+r_3)^{\lambda+2} \\ &+ \text{sign}(r_1-r_2-r_3)(r_1-r_2-r_3)^{\lambda+2} + \text{sign}(r_2-r_1-r_3)(r_2-r_1-r_3)^{\lambda+2} \\ &+ \text{sign}(r_3-r_1-r_2)(r_3-r_1-r_2)^{\lambda+2}\}. \end{aligned} \quad (2.156)$$

A continuación, se realiza el desarrollo $(r_1 \pm r_2 \pm r_3)^{\lambda+2}$ en forma simétrica [153]. Si s_i es el signo de la variable r_i en el trinomio podemos escribir

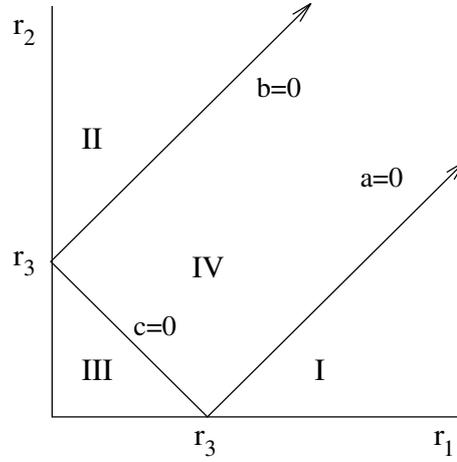
$$(s_1r_1 + s_2r_2 + s_3r_3)^{\lambda+2} = \sum_{ijk}^{i+j+k=\lambda+2} \frac{(\lambda+2)!}{i!j!k!} r_1^i r_2^j r_3^k s_1^i s_2^j s_3^k. \quad (2.157)$$

A partir de este desarrollo la Ec. 2.156 toma la forma equivalente

$$V_{l_1l_2l_3}(r_1, r_2, r_3) = \pi\hat{O}_1\hat{O}_2\hat{O}_3 \sum_{ijk}^{i+j+k=\lambda+2} \frac{r_1^{i-1}r_2^{j-1}r_3^{k-1}}{i!j!k!} B_{ijk}(r_1, r_2, r_3), \quad (2.158)$$

donde se ha definido

$$\begin{aligned} B_{ijk}(r_1, r_2, r_3) &= \text{sign}(r_1+r_2+r_3) + (-1)^{j+k}\text{sign}(r_1-r_2-r_3) \\ &+ (-1)^{i+k}\text{sign}(r_2-r_3-r_1) + (-1)^{i+j}\text{sign}(r_3-r_1-r_2). \end{aligned} \quad (2.159)$$

Figura 2.11: Regiones de definición de la función $B_{ijk}(r_1, r_2, r_3)$.Tabla 2.8: Valores de la función $B_{ijk}(r_1, r_2, r_3)$.

Región: sign(a)sign(b)sign(c):	I + - -	II - + -	III - - +	IV - - -
$(-1)^i(-1)^j(-1)^k$: + + +	0	0	0	-2
+ - -	4	0	0	2
- + -	0	4	0	2
- - +	0	0	4	2

Notando que $r_1, r_2, r_3 \geq 0$, que se cumplen $(-1)^{j+k} = (-1)^{\lambda-i} = (-1)^i$ y ecuaciones simétricas, y definiendo $a = r_1 - r_2 - r_3$, $b = r_2 - r_1 - r_3$ y $c = r_3 - r_1 - r_2$, la ecuación anterior resulta ser

$$B_{ijk}(r_1, r_2, r_3) = 1 + (-1)^i \text{sign}(a) + (-1)^j \text{sign}(b) + (-1)^k \text{sign}(c). \quad (2.160)$$

Esta función toma valores enteros, y está definida a trozos en el plano (r_1, r_2) en función de los valores de r_3 , tomando distintos valores según los signos de a , b y c . En la figura 2.11 se representan las tres rectas $a = 0$, $b = 0$ y $c = 0$, que definen cuatro regiones distintas. En términos de los valores de las funciones signo en esas regiones, y de los signos asociados a $(-1)^i$, $(-1)^j$ y $(-1)^k$, la función B toma los valores representados en la Tabla 2.8.

Para obtener una expresión analítica para la función V debemos conocer

el efecto que los operadores \hat{O}_i ejercen sobre las potencias de las variables r_i :

$$\hat{O}_i r_i^m = \begin{cases} \frac{m!!}{(m-2l_i)!!} r_i^{m-l_i} & m \text{ impar o } m \geq 2l_i \text{ y par,} \\ 0 & m < 2l_i \text{ y par.} \end{cases} \quad (2.161)$$

Dado que $i + j + k = \lambda + 2$ ha de ser par, existen dos posibilidades:

1. i , j y k son pares. En este caso, en la ecuación 2.158 se tienen las potencias impares $i-1$, $j-1$ y $k-1$, por lo que $\hat{O}_1 r_1^{i-1}$, $\hat{O}_2 r_2^{j-1}$ y $\hat{O}_3 r_3^{k-1}$ son distintos de cero. Sin embargo, para este caso B_{ijk} es nula en todas las regiones excepto la IV, donde toma el valor -2 , lo que constituirá la única contribución a la función V cuando i , j , y k son pares.
2. dos de entre i , j y k son impares. Supongamos que i y j son impares, y k par (el resto de casos serán análogos sin más que permutar los índices). Entonces, para que la función $V_{l_1 l_2 l_3}$ sea distinta de cero debe cumplirse que $i \geq 2l_1 + 1$ y $j \geq 2l_2 + 1$. Por tanto, $2l_1 + 2l_2 + 2 \leq i + j = l_1 + l_2 - l_3 - k + 2$, con lo que $k \leq l_3 - (l_1 + l_2)$. No olvidemos que los índices i , j y k nunca toman valores negativos, así como los momentos angulares l_1 , l_2 y l_3 deben cumplir la condición triangular. Por tanto el único valor viable para k es cero, $k = 0$, y se da cuando $l_3 = l_1 + l_2$. De este modo, $i + j = 2l_1 + 2l_2 + 2$, y, por tanto, i y j deben tomar sus valores límites para que el operador no anule la función $V_{l_1 l_2 l_3}$, $i = 2l_1 + 1$ y $j = 2l_2 + 1$.

Para tratar mejor estos casos, dividiremos la función $V_{l_1 l_2 l_3}$ en dos términos,

$$V_{l_1 l_2 l_3}(r_1, r_2, r_3) = V_{l_1 l_2 l_3}^1(r_1, r_2, r_3) + V_{l_1 l_2 l_3}^2(r_1, r_2, r_3), \quad (2.162)$$

correspondientes a los casos 1 y 2, respectivamente.

Al término correspondiente al caso 1 contribuye únicamente la región IV, y se puede escribir como

$$V_{l_1 l_2 l_3}^1(r_1, r_2, r_3) = -2\pi \sum_{ijk}'^{i+j+k=\lambda+2} \frac{(i-1)!!(j-1)!!(k-1)!!}{(i-2l_1-1)!!(j-2l_2-1)!!(k-2l_3-1)!!} \times \frac{[r_1^{i-l_1-1} r_2^{j-l_2-1} r_3^{k-l_3-1}]^{\text{IV}}}{i!j!k!}. \quad (2.163)$$

Llamando $2s = i$, $2t = j$, $s_1 = \frac{\lambda+2}{2}$ y $k = 2s_1 - 2s - 2t$, y notando que $(i-1)!!/i! = 1/i!!$, se obtiene

$$V_{l_1 l_2 l_3}^1(r_1, r_2, r_3) = -2\pi \sum_{s=0}^{s_1} \sum_{t=0}^{s_1-s} D_{l_1 l_2 l_3 s_1 s t} \times [r_1^{2s-l_1-1} r_2^{2t-l_2-1} r_3^{2s_1-2s-2t-l_3-1}]^{\text{IV}}, \quad (2.164)$$

donde el triple sumatorio de la Ec. 2.163 se transforma en uno doble y se ha definido un nuevo coeficiente

$$D_{l_1 l_2 l_3 l s t} = \{[2(s - l_1) - 1]!![2(t - l_2) - 1]!![2(l - s - t - l_3) - 1]!! \\ \times (2s)!!(2t)!![2(l - s - t)]!!\}^{-1}. \quad (2.165)$$

Al caso 2, sin embargo, pueden contribuir las cuatro regiones. En efecto, en las tres últimas filas de la tabla 2.8 se puede comprobar que, para cada posible índice con valor par, hay dos regiones en las que B_{ijk} no es nulo: la región I cuando i es par, la región II cuando lo es j , y la región III cuando lo es k , en las que B_{ijk} toma valor 4, y la región IV para todas ellas, donde B_{ijk} toma el valor 2. De nuevo, dividiremos el término $V_{l_1 l_2 l_3}^2$ en cuatro contribuciones correspondientes a cada una de las regiones para tratar mejor los diversos casos:

$$V_{l_1 l_2 l_3}^2(r_1, r_2, r_3) = V_{l_1 l_2 l_3}^I(r_1, r_2, r_3) + V_{l_1 l_2 l_3}^{II}(r_1, r_2, r_3) \\ + V_{l_1 l_2 l_3}^{III}(r_1, r_2, r_3) + V_{l_1 l_2 l_3}^{IV}(r_1, r_2, r_3). \quad (2.166)$$

Además, como dos de entre los índices i , j y k deben tomar el valor límite $2l_i + 1$ mientras el restante toma el valor nulo, las posibles actuaciones de los operadores serán:

$$\hat{O}_i r_i^{2l_i} = \frac{(2l_i)!!}{0!!} r_i^{l_i} = 2^{l_i} l_i! r_i^{l_i}, \quad (2.167)$$

$$\hat{O}_i r_i^{-1} = \frac{(-1)!!}{(-1 - 2l_i)!!} r_i^{-(l_i+1)} = (-1)^{l_i} \frac{(2l_i)!}{2^{l_i} l_i!} r_i^{-(l_i+1)}. \quad (2.168)$$

De este modo, las contribuciones de las regiones I, II y III deben ser

$$V_{l_1 l_2 l_3}^I(r_1, r_2, r_3) = 2^{l_2+l_3-l_1+2} \pi \frac{(-1)^{l_1} (2l_1)! l_2! l_3!}{l_1! (2l_2 + 1)! (2l_3 + 1)!} \\ \times \left[\frac{r_2^{l_2} r_3^{l_3}}{r_1^{l_1+1}} \right]^I \delta_{l_1, l_2+l_3}, \quad (2.169)$$

$$V_{l_1 l_2 l_3}^{II}(r_1, r_2, r_3) = 2^{l_1+l_3-l_2+2} \pi \frac{(-1)^{l_2} (2l_2)! l_1! l_3!}{l_2! (2l_1 + 1)! (2l_3 + 1)!} \\ \times \left[\frac{r_1^{l_1} r_3^{l_3}}{r_2^{l_2+1}} \right]^{II} \delta_{l_2, l_1+l_3}, \quad (2.170)$$

$$V_{l_1 l_2 l_3}^{III}(r_1, r_2, r_3) = 2^{l_1+l_2-l_3+2} \pi \frac{(-1)^{l_3} (2l_3)! l_1! l_2!}{l_3! (2l_1 + 1)! (2l_2 + 1)!} \\ \times \left[\frac{r_1^{l_1} r_2^{l_2}}{r_3^{l_3+1}} \right]^{III} \delta_{l_3, l_1+l_2}, \quad (2.171)$$

mientras que en la región IV debe ser la suma de tres términos,

$$\begin{aligned}
V_{l_1 l_2 l_3}^{\text{IV}}(r_1, r_2, r_3) = & 2\pi \left\{ 2^{l_2+l_3-l_1} \frac{(-1)^{l_1} (2l_1)! l_2! l_3!}{l_1! (2l_2+1)! (2l_3+1)!} \left[\frac{r_2^{l_2} r_3^{l_3}}{r_1^{l_1+1}} \right]^{\text{IV}} \delta_{l_1, l_2+l_3} \right. \\
& + 2^{l_1+l_3-l_2} \frac{(-1)^{l_2} (2l_2)! l_1! l_3!}{l_2! (2l_1+1)! (2l_3+1)!} \left[\frac{r_1^{l_1} r_3^{l_3}}{r_2^{l_2+1}} \right]^{\text{IV}} \delta_{l_2, l_1+l_3} \\
& \left. + 2^{l_1+l_2-l_3} \frac{(-1)^{l_3} (2l_3)! l_1! l_2!}{l_3! (2l_1+1)! (2l_2+1)!} \left[\frac{r_1^{l_1} r_2^{l_2}}{r_3^{l_3+1}} \right]^{\text{IV}} \delta_{l_3, l_1+l_2} \right\}. \quad (2.172)
\end{aligned}$$

Para simplificar las expresiones anteriores es interesante utilizar los coeficientes definidos en la Ec. 2.129, de modo que se obtienen

$$V_{l_1 l_2 l_3}^{\text{I}}(r_1, r_2, r_3) = 4\pi \Delta_{l_2 l_3} \left[\frac{r_2^{l_2} r_3^{l_3}}{r_1^{l_2+l_3+1}} \right]^{\text{I}} \delta_{l_1, l_2+l_3}, \quad (2.173)$$

$$V_{l_1 l_2 l_3}^{\text{II}}(r_1, r_2, r_3) = 4\pi \Delta_{l_1 l_3} \left[\frac{r_1^{l_1} r_3^{l_3}}{r_2^{l_1+l_3+1}} \right]^{\text{II}} \delta_{l_2, l_1+l_3}, \quad (2.174)$$

$$V_{l_1 l_2 l_3}^{\text{III}}(r_1, r_2, r_3) = 4\pi \Delta_{l_1 l_2} \left[\frac{r_1^{l_1} r_2^{l_2}}{r_3^{l_1+l_2+1}} \right]^{\text{III}} \delta_{l_3, l_1+l_2}, \quad (2.175)$$

$$\begin{aligned}
V_{l_1 l_2 l_3}^{\text{IV}}(r_1, r_2, r_3) = & 2\pi \left\{ \Delta_{l_2 l_3} \left[\frac{r_2^{l_2} r_3^{l_3}}{r_1^{l_2+l_3+1}} \right]^{\text{IV}} \delta_{l_1, l_2+l_3} + \Delta_{l_1 l_3} \left[\frac{r_1^{l_1} r_3^{l_3}}{r_2^{l_1+l_3+1}} \right]^{\text{IV}} \delta_{l_2, l_1+l_3} \right. \\
& \left. + \Delta_{l_1 l_2} \left[\frac{r_1^{l_1} r_2^{l_2}}{r_3^{l_1+l_2+1}} \right]^{\text{IV}} \delta_{l_3, l_1+l_2} \right\}. \quad (2.176)
\end{aligned}$$

Definiendo las funciones

$$F^{\text{X}}(r_i, r_j, r_k) = 2\pi \Delta_{l_j l_k} \left[\frac{r_j^{l_j} r_k^{l_k}}{r_i^{l_i+1}} \right]^{\text{X}} \delta_{l_i, l_j+l_k}, \quad (2.177)$$

donde i, j y k se escogen como permutaciones de 1, 2 y 3, y X representa una de las cuatro regiones, se puede escribir

$$\begin{aligned}
V_{l_1 l_2 l_3}^2(r_1, r_2, r_3) = & 2 [F^{\text{I}}(r_1, r_2, r_3) + F^{\text{II}}(r_2, r_3, r_1) + 2F^{\text{III}}(r_3, r_1, r_2)] \\
& + F^{\text{IV}}(r_1, r_2, r_3) + F^{\text{IV}}(r_2, r_3, r_1) + F^{\text{IV}}(r_3, r_1, r_2). \quad (2.178)
\end{aligned}$$

Para concluir con esta Subsección es interesante presentar la EM como un caso límite de la EB de Kay, Todd y Silverstone. Para el procedimiento multipolar debe cumplirse la relación $r_A + r_B \leq R$, por lo que la región III

de la Fig. 2.8 es la única que contribuye a la función $B_{ijk}(r_A, r_B, R)$. En estas circunstancias, la función V se describe como

$$\begin{aligned} V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R) &\simeq 2F^{\text{III}}(R, r_A, r_B) \\ &= 4\pi \Delta_{l_A l_B} r_A^{l_A} r_B^{l_B} R^{-l_A - l_B - 1} \delta_{L, l_A + l_B}. \end{aligned} \quad (2.179)$$

Introduciendo esta función V en la EB general, Ec. 2.142, se obtiene

$$\begin{aligned} r_{12}^{-1} &= 16\pi^2 \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} (-1)^{l_A} r_A^{l_A} S_{l_A m_A}(\hat{r}_A) r_B^{l_B} S_{l_B m_B}(\hat{r}_B) \\ &\times \Delta_{l_A l_B} R^{-l_A - l_B - 1} T_{l_A m_A l_B m_B}^{l_A + l_B}(\hat{R}). \end{aligned} \quad (2.180)$$

Utilizando los armónicos regulares reales descritos mediante la Ec. 2.71, así como el tensor descrito mediante la Ec. 2.128, se obtiene

$$r_{12}^{-1} = \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} R_{l_A m_A}(\vec{r}_A) T_{l_A m_A l_B m_B}(\vec{R}) R_{l_B m_B}(\vec{r}_B). \quad (2.181)$$

Utilizando los multipolos descritos mediante la Ec. 2.93, la energía de la interacción de Coulomb entre dos átomos topológicos puede determinarse mediante

$$E_{elec}(A, B) = \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} Q_{l_A m_A}(\Omega_A) T_{l_A m_A l_B m_B}(\vec{R}) Q_{l_B m_B}(\Omega_B), \quad (2.182)$$

donde el sistema cartesiano local del átomo A se relaciona con el sistema local del átomo B mediante la traslación \vec{R} , es decir, ambos sistemas locales presentan ejes paralelos.

2.4.3. La EB de Salmon, Birss y Ruedenberg

La EB de Salmon, Birss y Ruedenberg [151] se ha implementado en RHOLM con el objetivo principal de comprobar su precisión y convergencia a la hora de calcular la interacción de Coulomb entre átomos topológicos. Sin embargo, comenzaremos discutiendo la forma general que presenta esta expansión, dejando abierta la posibilidad para implementaciones alternativas. Para ello, es necesario tener en cuenta algunos conceptos matemáticos sobre los *espacios vectoriales de funciones*, que se presentan resumidamente en el Apéndice B.

La idea principal de la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg consiste en expandir la función radial $V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R)$, Ec. 2.144, en términos de funciones que dependen de cada una de las variables (r_A, r_B, R) independientemente.

Supongamos que las funciones esféricas de Bessel j_{l_A} y j_{l_B} son expandidas mediante:

$$j_{l_A}(kr_A) = \sum_{n_A=0}^{\infty} j_{n_A}^{l_A}(k) e_{n_A}^{l_A}(r_A), \quad (2.183)$$

$$j_{l_B}(kr_B) = \sum_{n_B=0}^{\infty} j_{n_B}^{l_B}(k) e_{n_B}^{l_B}(r_B), \quad (2.184)$$

donde $\{e_n^l(r)\}_{n=0,1,2,\dots}$ es un conjunto de funciones ortonormales en el espacio $L_w^2(0, \infty)$ con respecto a la función de peso $w^l(r)$, mientras que los *coeficientes de Fourier* vienen determinados por

$$j_{n_A}^{l_A}(k) = \int_0^{\infty} e_{n_A}^{l_A}(r_A) j_{l_A}(kr_A) w^l(r_A) dr_A, \quad (2.185)$$

$$j_{n_B}^{l_B}(k) = \int_0^{\infty} e_{n_B}^{l_B}(r_B) j_{l_B}(kr_B) w^l(r_B) dr_B. \quad (2.186)$$

De ese modo, la función radial V puede escribirse alternativamente como

$$V_{l_A l_B L}(r_A, r_B, R) = 8(-1)^{\lambda/2} \sum_{n_A=0}^{\infty} \sum_{n_B=0}^{\infty} e_{n_A}^{l_A}(r_A) e_{n_B}^{l_B}(r_B) C_{l_A l_B L}(R), \quad (2.187)$$

donde

$$C_{l_A l_B L}(R) = \int_0^{\infty} j_{n_A}^{l_A}(k) j_{n_B}^{l_B}(k) j_L(kR) dk. \quad (2.188)$$

Si tenemos en cuenta la Ec. 2.187, la EB presentada en la Ec. 2.143 puede reescribirse como

$$\begin{aligned} r_{12}^{-1} &= \sum_{n_A l_A m_A} \sum_{n_B l_B m_B} e_{n_A}^{l_A}(r_A) S_{l_A m_A}(\hat{r}_A) T_{n_A l_A m_A n_B l_B m_B}(\vec{R}) \\ &\times e_{n_B}^{l_B}(r_B) S_{l_B m_B}(\hat{r}_B), \end{aligned} \quad (2.189)$$

donde se ha utilizado la notación $\sum_{nlm} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l$ y el *tensor de interacción bipolar* se define mediante

$$\begin{aligned} T_{n_A l_A m_A n_B l_B m_B}(\vec{R}) &= 32\pi(-1)^{(3l_A+l_B+L)/2} \sum_{L=|l_A-l_B|}^{l_A+l_B} T_{l_A m_A l_B m_B}^L(\hat{R}) \\ &\times C_{l_A l_B L}(R). \end{aligned} \quad (2.190)$$

Si utilizamos esta EB para calcular la energía de la interacción de Coulomb entre átomos topológicos, Ec. 2.189, se obtiene

$$E_{elec}(A, B) = \sum_{n_A l_A m_A} \sum_{n_B l_B m_B} Q_{n_A l_A m_A}(\Omega_A) T_{n_A l_A m_A n_B l_B m_B}(\vec{R}) \times Q_{n_B l_B}(\Omega_B), \quad (2.191)$$

donde $Q_{nlm}(\Omega)$ resultan ser una generalización de los multipolos QTAIM presentados en la Subsección 2.2.2. Estos nuevos multipolos viene definidos mediante

$$\begin{aligned} Q'_{nlm}(\Omega) &= \frac{Z_\Omega e_n^0(0)}{4\pi} \delta_{l,0} - Q_{nlm}(\Omega) = \frac{Z_\Omega e_n^0(0)}{4\pi} \delta_{l,0} - \int_\Omega e_n^l(r) S_{lm}(\hat{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \frac{Z_\Omega e_n^0(0)}{4\pi} \delta_{l,0} - N_l^{-1} \int_0^{infy} e_n^l(r) A_{lm}^\Omega(r) r^2 dr. \end{aligned} \quad (2.192)$$

Estos multipolos también puede ser rotados fácilmente cuando nos encontremos ante sistemas locales con orientaciones arbitrarias:⁸¹

$$Q_{nlm}^L(\Omega) = \sum_{m'=-l}^l Q_{nlm'}^G(\Omega) \Delta_{m'm}^l(\hat{R}), \quad (2.193)$$

donde \hat{R} es la rotación que relaciona el sistema de referencia local L con el sistema de referencia global G . Además, debe de esperarse, en condiciones generales, que estos multipolos sean transferibles.

Para que la interacción de Coulomb entre átomos topológicos empleando la BE general de Salmon, Birss y Ruedenberg, Ec. 2.191, sea eficiente desde el punto de vista computacional deben de cumplirse, al menos, dos requisitos mínimos. En primer lugar, para poder evaluar de forma eficiente el tensor de interacción bipolar, Ec. 2.190, es imprescindible poder evaluar las funciones $C_{l_A l_B L}(R)$ de forma precisa. En segundo lugar, las expansiones de las funciones esféricas de Bessel en términos de funciones ortonormales, Ecs. 2.185 y 2.186, deben de presentar una convergencia adecuada.

En RHOLM se han implementado diferentes módulos para obtener la interacción de Coulomb entre átomos topológicos empleando la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg.⁸² Esta expansión es un caso particular de la EB presentada en la Ec. 2.189. Sin embargo, es necesario introducir ligeras modificaciones para alcanzar las expresiones deseadas. En primer lugar, se sustituyen la Ecs.

⁸¹Para obtener la Ec. 2.193 basta tener en presente la Ec. 2.99.

⁸²Ver Apéndice B.

2.183 y 2.184 por

$$j_{l_A}(kr_A) = \sum_{n_A=0}^{\infty} j_{n_A}^{l_A}(ka_A)e_{n_A}^{l_A}(r_A/a_A), \quad (2.194)$$

$$j_{l_B}(kr_B) = \sum_{n_B=0}^{\infty} j_{n_B}^{l_B}(ka_B)e_{n_B}^{l_B}(r_B/a_B), \quad (2.195)$$

donde a_A y a_B son factores de escala con dimensiones de longitud.⁸³ De este modo, la función $C_{l_A l_B L}$, descrita mediante la Ec. 2.188, se transforma en

$$C_{l_A l_B L}(R) = \int_0^{\infty} j_{n_A}^{l_A}(ka_A)j_{n_B}^{l_B}(ka_B)j_L(kR)dk. \quad (2.196)$$

A continuación, si realizamos el cambio de variable $k = \kappa/\sqrt{(a_A^2 + a_B^2)}$ en la integral y definimos los parámetros adimensionales $\tau_A = R/a_A$, $\tau_B = R/a_B$ y $\tau = R/\sqrt{(a_A^2 + a_B^2)} = (\tau_A^{-2} + \tau_B^{-2})^{-1/2}$, se obtiene

$$C_{l_A l_B L}(R) = R^{-1}\tau \int_0^{\infty} j_{n_A}^{l_A}(\kappa\tau/\tau_A)j_{n_B}^{l_B}(\kappa\tau/\tau_B)j_L(\kappa\tau)d\kappa. \quad (2.197)$$

De este modo, la EB se transforma en

$$\begin{aligned} r_{12}^{-1} &= \sum_{n_A l_A m_A} \sum_{n_B l_B m_B} e_{n_A}^{l_A}(r_A/a_A)S_{l_A m_A}(\hat{r}_A)T_{n_A l_A m_A n_B l_B m_B}(\vec{R}) \\ &\times e_{n_B}^{l_B}(r_B/a_B)S_{l_B m_B}(\hat{r}_B), \end{aligned} \quad (2.198)$$

donde el tensor de interacción bipolar, Ec. 2.190, viene determinado mediante

$$\begin{aligned} T_{n_A l_A m_A n_B l_B m_B}(\vec{R}) &= 16\pi^{3/2}(-1)^{(3l_A+l_B+L)/2}R^{-1} \sum_{L=|l_A-l_B|}^{l_A+l_B} T_{l_A m_A l_B m_B}^L(\hat{R}) \\ &\times J_{l_A l_B L}(R) \end{aligned} \quad (2.199)$$

con

$$J_{l_A l_B L}(R) = 2\pi^{-1/2}RC_{l_A l_B L}(R). \quad (2.200)$$

Las funciones ortonormales utilizadas en la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg resultan ser

$$e_n^l(y) = \frac{y^l L_n^{l+1/2}(y^2)}{2^n(2n+2l+1)!!}, \quad (2.201)$$

⁸³Estos factores de escala son relevantes en la Ref. [151] a la hora de obtener expresiones para integrales multicéntricas, aunque se han mantenido en la implementación de RHOLM. Nótese que basta utilizar $a_A = a_B = 1$ para recuperar las expansiones de las funciones esféricas de Bessel originales, Ecs. 2.185 y 2.186.

donde $(2p + 1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2p + 1)$ y las funciones

$$L_n^\alpha(x) = e^x x^{-\alpha} \left(\frac{d}{dx} \right)^n \frac{e^{-x} x^{n+\alpha}}{n!} \quad (2.202)$$

son los *polinomios generalizados de Laguerre*. Para estos polinomios, los coeficientes de Fourier vienen determinados mediante⁸⁴

$$j_n^l(x) = e - x^2/4x^{2n+l}. \quad (2.203)$$

Además, la Ec. 2.200 se convierte en

$$J_{l_A l_B L}(R) = \tau_A^{-2n_A - l_A} \tau_B^{-2n_B - l_B} \mathcal{R}_n^L(\tau), \quad (2.204)$$

donde

$$\mathcal{R}_n^L(\tau) = 2\pi^{-1/2} \tau^{2n+L} \int_0^\infty e^{-\kappa^2/4} \kappa^{2n+L} j_L(\kappa\tau) d\kappa \quad (2.205)$$

y $n = n_A + n_B + (l_A + l_B - L)/2$ es un entero no negativo. La principal ventaja que presenta esta EB radica en que las funciones \mathcal{R}_n^L se pueden evaluar de forma precisa mediante⁸⁵

$$\mathcal{R}_n^L(\tau) = \begin{cases} \mathcal{R}_0^L(\tau) = 2^L \gamma(L + 1/2, \tau^2), \\ \mathcal{R}_n^L(\tau) = 2^{2n+L} (n-1)! \tau^{2(n+L)+1} e^{-\tau^2} L_{n-1}^{L+1/2}(\tau^2), \quad n > 0. \end{cases} \quad (2.206)$$

En consecuencia, el tensor de interacción bipolar también puede evaluarse de forma precisa.

En los diferentes módulos que se han implementado en RHOLM para calcular la interacción de Coulomb entre átomos topológicos empleando la BE Salmon, Birss y Ruedenberg se deben de fijar una serie de parámetros de los que depende críticamente la expansión: (a) el valor máximo al que se trunca la expansión de las funciones esféricas de Bessel de primera especie en función de los polinomios generalizados de Laguerre; (b) el valor máximo del número cuántico angular al que se trunca la expansión de las exponenciales complejas en función de las funciones de Bessel y los armónicos esféricos.⁸⁶ Se han realizado un amplio abanico de cálculos de la energía de Coulomb para las distintas moléculas presentadas en la Subsección 2.3.2 con distintos valores de los parámetros descritos. En ningún caso se ha alcanzado la convergencia de la EB, que muestra una elevada divergencia. Esto imposibilita

⁸⁴Una de las ventajas que presenta la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg es que los coeficientes de Fourier presentan expresiones analíticas simples y fáciles de evaluar.

⁸⁵Nótese que $\gamma(a, x)$ es la función gamma incompleta.

⁸⁶En el módulo CONVELECBE también debe de determinarse el criterio de convergencia elegido para la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg.

la utilización concreta de esta EB para generalizar el procedimiento multipolar. La razón principal se encuentra en la pobre convergencia de la expansión de las funciones esféricas de Bessel en función de las funciones ortonormales descritas en la Ec. 2.201. Sin embargo, la posibilidad de expansiones alternativas que superen estas complicaciones sigue siendo una alternativa que permanece abierta, aunque excede las pretensiones de la presente Tesis.

Capítulo 3

El método generalizado del Ion Perturbado

Contenidos del capítulo

3.1. La Teoría de la Separabilidad Electrónica (TES)	206
3.1.1. La TSE para grupos fuertemente ortogonales . . .	207
3.1.2. Funciones de grupo monodeterminantales	214
3.1.3. Aproximación de débil solapamiento	222
3.2. Fundamentos teóricos del método gPI	226
3.2.1. El método gPI en el marco de la TSE	228
3.2.2. Ecuaciones fundamentales del método	230
3.2.3. La hipótesis de convergencia y la resolución espectral monocéntrica truncada para el operador de cambio	232
3.2.4. Funciones de base adaptadas a la simetría	234
3.2.5. El esquema de SCF de Roothaan y Bagus	242
3.2.6. Energía de correlación	246
3.2.7. Magnitudes energéticas	248
3.3. Elementos de matriz del fockiano	253
3.3.1. Matrices de integrales monocéntricas	254
3.3.2. Matrices de integrales bicéntricas	258
3.4. Algoritmos para la evaluación de las integrales bicéntricas	266
3.4.1. Integrales de solapamiento bicéntrico	266

3.4.2.	Integral de Coulomb bicéntrica	273
3.4.3.	Integral de atracción nuclear bicéntrica	278
3.4.4.	Evaluación de las integrales χ y detalles computacionales	279
3.5.	Evaluación de las matrices de integrales bicéntricas	284
3.5.1.	Matrices de cambio y proyección	285
3.5.2.	Matriz del potencial de Coulomb	286
3.5.3.	Matriz de atracción nuclear	289
3.6.	Interacciones de largo rango	292
3.6.1.	Expansión multipolar	293
3.6.2.	Interacción multipolar	295
3.6.3.	El potencial de Madelung multipolar	299
3.6.4.	El método de Ewald	302
3.7.	El programa gPI	313
3.7.1.	Descripción del programa	315
3.7.2.	Tests del programa	322
3.8.	Simulaciones de cristales	327
3.8.1.	Simulación de los haluros alcalinos	328
3.8.2.	Simulación estática del corindón	331

El método generalizado del Ion Perturbado (gPI) ha sido desarrollado íntegramente por el grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo. Se trata de un método cuántico local basado en la Teoría de la Separabilidad Electrónica (TES)[154,155,156,157,158]. Además, contiene una serie de aproximaciones que lo adecuan para la descripción de sistemas iónicos, bien sean cristales, defectos o clústeres finitos.

La TSE está basada en el formalismo de funciones de grupo ideado por McWeeny, aunque fue desarrollada en el escenario Hartree–Fock por Huzinaga y su escuela. En esta teoría, los sistemas multielectrónicos se dividen en grupos débilmente correlacionados, cuyas funciones de onda grupales cumplen la condición de fuerte ortogonalidad. A su vez, esta condición permite escribir la función de onda del sistema completo como un producto antisimetrizado de funciones de grupo, así como establecer principios variacionales restringidos para las mismas. De esta manera, se puede obtener la mejor función de grupo en el campo creado por el resto de grupos congelados. Iterando este procedimiento se obtienen funciones de grupo consistentes con su entorno. A partir de ellas podemos obtener la función de onda total del sistema y regenerar de forma sencilla y elegante las propiedades globales del mismo.

Un primer paso hacia la resolución efectiva de las complejas ecuaciones acopladas del formalismo de la TSE está representado por el método del Ion Perturbado *ab initio* (*aiPI*)[11,16,64]. En el método *aiPI* se pretende resolver la ecuación de Schrödinger multielectrónica del sistema, para una configuración nuclear determinada. Además, se postula que los sistemas iónicos están constituidos por iones que no pierden su identidad dentro de los mismos. Por tanto, el problema se resuelve en el marco de la TSE, en la que se puede describir el sistema en términos de funciones de onda grupales, que han de ser soluciones de ecuaciones de Schrödinger grupales. Para resolver las ecuaciones de grupo se emplea la aproximación de Hartree–Fock–Roothaan (HFR) o del campo autoconsistente (SCF), aunque este esquema permite agregar fácilmente modelos para estimar las energías de correlación grupales [159].

El método *aiPI* utiliza bases monocéntricas truncadas, donde los centros de desarrollo coinciden con los núcleos asociados a cada grupo. Esto permite el uso de orbitales tipo Slater (STO) de calidad contrastada en cálculos HFR atómicos, aunque imposibilita que se alcance la condición de fuerte ortogonalidad entre las funciones de grupo. Sin embargo, se emplea un operador de proyección en los hamiltonianos de cada grupo, con el fin de forzar la ortogonalidad intergrupo, y cuyo valor esperado para las funciones grupales se incluye como una contribución más a la energía de grupo. La inclusión del valor esperado de los operadores de proyección se puede justificar teóricamente dentro del marco de una TES no ortogonal [158], en la que corresponde al truncamiento a primer orden del desarrollo en serie de la matriz \mathbf{S}^{-1} , donde

\mathbf{S} es la matriz de solapamientos intergrupales. En la práctica, esta aproximación constituye una localización forzada de los electrones en torno a un núcleo determinado.

El método gPI tiene como precursor al método *ai*PI. La diferencia fundamental entre ambos estriba en el tratamiento de la simetría local de cada ion. La limitación más importante del método *ai*PI se encuentra en la restricción de simetría esférica para las densidades iónicas. Esta limitación, de naturaleza computacional, tiene como objetivo simplificar las integrales entre funciones de base, mediante el uso de teoremas para las sumas de armónicos esféricos. Aunque la ganancia computacional es innegable, se está eliminando una contribución importante a la energía de cada ion, como es la polarización de las densidades electrónicas en entornos no simétricos. La búsqueda de una solución ha interesado a nuestro grupo en los últimos años, cuyo fruto ha sido el nacimiento del método gPI.

En el presente capítulo se realizará una exposición detallada del método gPI, tanto desde el punto de vista teórico como computacional.

3.1. La Teoría de la Separabilidad Electrónica (TES)

La *Teoría de la Separabilidad Electrónica* (TES), basada en el formalismo de las funciones de grupo ideado por Roy McWeeny [154,155] y desarrollada en el escenario Hartree–Fock por Sigeru Huzinaga y su escuela [160,161], contiene los elementos necesarios para convertirse en uno de los pilares en la simulación de materiales iónicos, bien sean cristales puros, defectos o clústeres finitos.

La TSE permite dividir un sistema multielectrónico en grupos electrónicos débilmente correlacionados, descritos por funciones de onda grupales que cumplen la condición de fuerte ortogonalidad. La función de onda total del sistema se aproxima mediante un producto antisimetrizado de funciones de grupo, las cuales han de ser soluciones de ecuaciones de Schrödinger grupales, cuyos hamiltonianos efectivos contienen términos de interacción intergrupal, y términos que acoplan entre sí las funciones de distintos grupos. Se puede obtener, de esta manera, la mejor función de grupo en el campo generado por el resto de grupos congelados. Iterando este procedimiento se pueden construir las funciones de grupo en completa consistencia con su entorno, y que permiten regenerar la función de onda total del sistema, así como las propiedades globales del mismo.

Las ecuaciones de Huzinaga, que permiten simplificar las ecuaciones de

Hartree–Fock generando ecuaciones acopladas de orden más pequeño, son la base para los modelos de *orbitales congelados*, de gran utilidad para reducir la dimensionalidad de cálculos atómicos o moleculares en los que existen un gran número de orbitales de core. Estas ecuaciones han sido derivadas en la literatura de formas muy diversas. Sin embargo, en esta sección obtendremos una deducción *ab initio* de las mismas, a partir de las hipótesis fundamentales formuladas por McWeeny.

En la implementación del método gPI se hace necesario asignar a cada grupo electrónico una base monocéntrica truncada, lo que imposibilita alcanzar en la práctica la condición de fuerte ortogonalidad entre las funciones de onda de cada grupo y se traduce en la no anulación de los valores esperados de los operadores de proyección. Como solución al problema, se emplean estos valores como términos correctores a la falta de ortogonalidad residual. La inclusión del valor esperado de los operadores de proyección se ha conseguido justificar dentro del marco de una teoría de separabilidad no ortogonal, en la que corresponde al truncamiento a primer orden de la matriz \mathbf{S}^{-1} , siendo \mathbf{S} la matriz de solapamientos intergrupales. La validez de esta aproximación, denominada como *aproximación de débil solapamiento*, es tanto mayor cuanto menor sea el valor esperado del proyector una vez alcanzada la consistencia entre funciones de grupo.

La Subsección 3.1.1 presenta la formulación estándar de McWeeny de forma resumida. En la Subsección 3.1.2 se demuestra que la elección de funciones de onda monodeterminantes para los grupos electrónicos de capa cerrada permite construir los operadores de proyección que garanticen las condiciones de ortogonalidad de acuerdo con la teoría de orbitales congelados, establecida fundamentalmente por la escuela de S. Huzinaga. Las ecuaciones finales presentadas en esta Subsección, obtenidas por primera vez por Höjer y Chung [162], serán la base fundamental del algoritmo gPI. Finalmente, en la Subsección 3.1.3 se introduce la condición de débil solapamiento para la matriz de solapamientos intergrupales.

3.1.1. La TSE para grupos fuertemente ortogonales

Supongamos dos sistemas o grupos multielectrónicos A y B interactuando entre sí. Dichos grupos serán entidades reconocibles si y solo si cada uno de ellos viene descrito por su propia función de onda. Entonces,

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \cong \Phi^A(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_A})\Phi^B(\mathbf{x}_{N_A+1}, \dots, \mathbf{x}_{N_A+N_B}) \quad (3.1)$$

describe un sistema que contiene $N = N_A + N_B$ electrones, donde el subsistema A (de N_A electrones) está descrito por la *función de grupo* Φ^A y el

subsistema B (con los N_B electrones restantes) por la función de grupo Φ^B . Las etiquetas $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ representan las coordenadas espaciales y de spin de los electrones que componen el sistema completo, mientras que $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_A})$ representan las coordenadas de los N_A electrones asignados al grupo A y $(\mathbf{x}_{N_A+1}, \dots, \mathbf{x}_{N_A+N_B})$ las de los N_B electrones asignados al grupo B.

La función de onda $\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ viola el principio de simetrización, por lo que sólo será válida en el límite de grandes distancias intergrupo. No obstante, puede transformarse en una función antisimétrica mediante el antisimetrizador adecuado:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = M \hat{A} \{ \Phi^A(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_A}) \Phi^B(\mathbf{x}_{N_A+1}, \dots, \mathbf{x}_{N_A+N_B}) \}, \quad (3.2)$$

donde M es una constante de normalización. Generalmente, las funciones de grupo que se utilizan son antisimétricas, por lo que el antisimetrizador anterior adquiere la forma simplificada

$$\hat{A} = \frac{N_A! N_B!}{N!} \hat{A}_p = \frac{N_A! N_B!}{N!} \sum_{\hat{p}} (-1)^p \hat{P}, \quad (3.3)$$

donde la suma recorre las permutaciones que intercambian electrones entre los grupos y \hat{A}_p se suele denominar como *antisimetrizador parcial*.

La función de onda de la Ec. 3.2 se denomina *función producto generalizada* y su generalización a sistemas multielectrónicos donde se identifican tres o más grupos es inmediata. Un refinamiento adicional consiste en permitir que cada uno de los grupos electrónicos que componen el sistema presente un espectro de estados, característico para cada caso concreto. Finalmente, podemos representar la función producto generalizada mediante

$$\begin{aligned} \Phi_{\kappa}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = & L \sum_{\hat{p}} (-1)^p \hat{P} \{ \Phi_a^A(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_A}) \\ & \times \Pi_b^B(\mathbf{x}_{N_A+1}, \dots, \mathbf{x}_{N_A+N_B}) \dots \}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

donde $L = MN_A! N_B! \dots / N!$ y κ etiqueta la configuración del sistema correspondiente a la elección particular de estados (a, b, \dots) asignados a los diferentes grupos.

La función producto generalizada puede constituir una buena aproximación a la función de onda del sistema total, siempre y cuando los grupos electrónicos se encuentren débilmente correlacionados. En principio, las funciones de grupo pueden incluir toda la correlación intragrupal. No sucede lo mismo con la función producto generalizada, que sólo incluye los términos de correlación intergrupala asociados a la antisimetrización. Sin embargo, podemos construir la función multielectrónica total como una combinación lineal

de funciones producto generalizadas,

$$\Psi = \sum_{\kappa} c_{\kappa} \Phi_{\kappa}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (3.5)$$

donde los coeficientes c_{κ} pueden corresponder a los coeficientes variacionales obtenidos en un proceso de interacción de configuraciones, que denominamos como *interacción de configuraciones intergrupal*, GCI. En lo que sigue, supondremos que las funciones de onda de los sistemas iónicos de interés pueden aproximarse mediante una única función producto generalizada

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \cong \Phi_0(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (3.6)$$

Para simplificar el formalismo de la TSE, McWeeny impone sobre las funciones de grupo la condición de fuerte ortogonalidad, propuesta con anterioridad por Robert G. Parr:

$$\int \Phi_r^{R*}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \dots) \Phi_s^S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, \dots) d\mathbf{x}_1 = \delta_{RS} \delta_{rs}, \quad (3.7)$$

donde las funciones contienen un único conjunto común de variables, elegidas arbitrariamente como las del electrón uno, con respecto a las que se integra.¹ Empleando esta condición, la energía total del sistema vendrá determinada por el elemento de matriz del hamiltoniano:

$$\begin{aligned} E &= H_{00} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \\ &= \sum_R H^R(rr) + \frac{1}{2} \sum_R \sum_{S \neq R} [J^{RS}(rr, ss) - K^{RS}(rr, ss)]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Las integrales H^R , J^{RS} y K^{RS} se definen, de forma general, mediante:

$$\begin{aligned} H^R(rr') &= \int_{\mathbf{x}'_1 \rightarrow \mathbf{x}_1} \hat{h}(1) \rho_1^R(rr' | \mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 \\ &+ \frac{1}{2} \int r_{12}^{-1} \rho_2^R(rr' | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$J^{RS}(rr', ss') = \int r_{12}^{-1} \rho_1^R(rr' | \mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) \rho_1^S(ss' | \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (3.10)$$

$$K^{RS}(rr', ss') = \int r_{12}^{-1} \rho_1^R(rr' | \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) \rho_1^S(ss' | \mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (3.11)$$

¹Nótese como esta condición es mucho más restrictiva que la ortogonalidad ordinaria entre dos funciones de un mismo grupo, ya que esta última conllevaría una integración sobre todas las variables electrónicas que componen dicho grupo.

donde \hat{h} es el hamiltoniano monoeléctrico y

$$\begin{aligned} \rho_n^R(rr'|\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_n) &= \frac{N_R!}{(N_R - n)!} \int \Phi_r^R(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_R}) \\ \times \Phi_{r'}^{R*}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_n, \mathbf{x}_{n+1}, \dots, \mathbf{x}_{N_R}) d\mathbf{x}_{n+1} \dots d\mathbf{x}_{N_R} \end{aligned} \quad (3.12)$$

es la *matriz densidad reducida de transición* de orden n para el grupo R .

Parece razonable preguntarse por las funciones de grupo que generan la función producto generalizada óptima para describir el sistema multielectrónico. La respuesta es inmediata: aquellas que minimicen la energía total del sistema, Ec. 3.8, o, equivalentemente, aquellas para las que la energía total del sistema permanece estacionaria frente a variaciones infinitesimales de las mismas,

$$\delta E = \delta \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (3.13)$$

Además, dado que la variación de cada función de grupo introduce su propia variación energética a primer orden de modo independiente, únicamente es necesario considerar la variación de una de las funciones de grupo $\Phi_r^R \rightarrow \Phi_r^R + \delta\Phi_r^R$.

De manera análoga al desarrollo de la teoría Hartree–Fock estándar, es útil, en primer lugar, agrupar todas las componentes energéticas en las que interviene la función de grupo Φ_r^R que deseamos variar. De este modo, definimos la *energía efectiva* del grupo R como,

$$E_{\text{eff}}^R = H^R(rr) + \sum_{S \neq R} [J^{RS}(rr, ss) - K^{RS}(rr, ss)]. \quad (3.14)$$

Esta energía, que debe interpretarse como la energía del grupo R en el campo creado por el resto de los grupos que componen el sistema, puede expresarse, alternativamente, en función de las matrices densidad reducida de primer y segundo orden del grupo considerado:²

$$\begin{aligned} E_{\text{eff}}^R &= \int_{\mathbf{x}'_1 \rightarrow \mathbf{x}_1} \hat{h}_{\text{eff}}^R(1) \rho_1^R(rr|\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 \\ &+ \frac{1}{2} \int r_{12}^{-1} \rho_2^R(rr|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (3.15)$$

donde

$$\hat{h}_{\text{eff}}^R = \hat{h} + \sum_{S \neq R} \left\{ \int_{\mathbf{x}'_2 \rightarrow \mathbf{x}_2} r_{12}^{-1} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \rho^S(ss|\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) d\mathbf{x}_2 \right\} \quad (3.16)$$

²Para obtener la Ec. 3.15 basta introducir las Ecs. 3.9, 3.10 y 3.11 en la Ec. 3.14 y reorganizar los términos.

es el *hamiltoniano monoeléctrico efectivo* del grupo R y $\hat{\mathcal{P}}_{12}$ permuta las variables sin prima entre los electrones etiquetados como 1 y 2.

La Ec. 3.15 invita a escribir la energía efectiva en términos del valor esperado de un nuevo operador integrodiferencial efectivo, que denominaremos como *hamiltoniano efectivo*,

$$E_{\text{eff}}^R = \left\langle \Phi_r^R | \hat{H}_{\text{eff}}^R | \Phi_r^R \right\rangle, \quad (3.17)$$

y que se define como

$$\hat{H}_{\text{eff}}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \hat{h}_{\text{eff}}^R(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{j \neq i}^{N_R} r_{ij}^{-1}. \quad (3.18)$$

Dado que E permanece estacionaria frente a una variación infinitesimal de Φ_r^R y que E_{eff}^R contiene todas las contribuciones energéticas dependientes de esta función de grupo, se puede expresar la condición de extremo variacional, Ec. 3.13, mediante

$$\delta E_{\text{eff}}^R = \delta \left\langle \Phi_r^R | \hat{H}_{\text{eff}}^R | \Phi_r^R \right\rangle = 0, \forall R. \quad (3.19)$$

De este modo, se establece el denominado como *principio variacional restringido* sobre las funciones de grupo: las mejores funciones de grupo, bajo la aproximación de una única función producto para describir al sistema multigrupo, son aquellas que minimizan la energía efectiva de cada grupo simultáneamente. Dado que el hamiltoniano efectivo depende del resto de grupos a través del operador monoeléctrico efectivo, el conjunto de Ecs. 3.19 está acoplado. Queda así demostrado que la minimización de la energía total del sistema equivale a la resolución de un sistema de ecuaciones acopladas, una por cada grupo, que se ocupan de minimizar la energía efectiva de cada uno.

Para encontrar la ecuación de Fock generalizada que deben cumplir las funciones de grupo necesitamos incorporar al formalismo la condición de fuerte ortogonalidad. Al contrario de lo que sucede en el modelo Hartree–Fock estándar, estas ligaduras no pueden implementarse fácilmente mediante multiplicadores de Lagrange. Sin embargo, se pueden incorporar a través de un álgebra de operadores de proyección, tal y como demostró el grupo del profesor S. Huzinaga [160,161].

Supongamos que estamos interesados en las condiciones de ortogonalidad de uno de los grupos electrónicos que componen el sistema, digamos el grupo R . Para ortogonalizar su función de grupo con respecto a otro grupo del sistema, digamos el S , utilizaremos las matrices densidad reducidas de primer

orden del grupo S , que actúan como operadores de proyección. Dicho de otro modo, las matrices densidad reducidas de primer orden del grupo S *proyectan* la parte de una función monoeléctronica cualquiera que pueda pertenecer al grupo S . Podemos definir, a continuación, los operadores multielectrónicos \hat{Q}^R y \hat{U}^R ,

$$(1 - \hat{Q}^R) = \prod_{i=1}^{N_R} (1 - \rho_1^S(ss|\mathbf{x}_i; \mathbf{x}'_i)), \quad (3.20)$$

$$(1 - \hat{U}^R) = \prod_{S \neq R} (1 - \hat{Q}^S). \quad (3.21)$$

Por construcción, tanto los operadores de proyección ρ_1^S , \hat{Q}^R y \hat{U}^R , como los de aniquilación $(1 - \rho_1^S)$, $(1 - \hat{Q}^R)$ y $(1 - \hat{U}^R)$ son idempotentes y hermíticos.

Sea $|\varphi\rangle$ una función de onda de N_R electrones fuertemente ortogonal a la función del grupo S , Φ_s^S . Entonces, debe cumplirse que

$$\hat{Q}^R|\varphi\rangle = 0. \quad (3.22)$$

La Ec. 3.22 señala una condición suficiente para la fuerte ortogonalidad entre funciones de grupo. Este resultado puede generalizarse, de manera que la condición suficiente para que la función de onda $|\varphi\rangle$ sea fuertemente ortogonal a las funciones del resto de grupos $S \neq R$ viene determinada por

$$\hat{U}^R|\varphi\rangle = 0. \quad (3.23)$$

Así pues, dada una función de prueba para el grupo R , $|\tilde{\Phi}_r^R\rangle$, la función $|\Phi_r^R\rangle = (1 - \hat{U}^R)|\tilde{\Phi}_r^R\rangle$ cumple la condición establecida por la Ec. 3.23:

$$\hat{U}^R|\Phi_r^R\rangle = \hat{U}^R(1 - \hat{U}^R)|\tilde{\Phi}_r^R\rangle = (\hat{U}^R - \hat{U}^R)|\tilde{\Phi}_r^R\rangle = 0, \quad (3.24)$$

donde hemos utilizado la idempotencia del proyector \hat{U}^R . Por tanto, si escogemos una función de prueba variacional para el grupo R , $|\tilde{\Phi}_r^R\rangle$, construimos a partir de esta la función $|\Phi_r^R\rangle = (1 - \hat{U}^R)|\tilde{\Phi}_r^R\rangle$ fuertemente ortogonal al resto de grupos del sistema, y la introducimos en la expresión de la energía efectiva, Ec. 3.17, obtenemos:

$$E_{\text{eff}}^R = \langle \tilde{\Phi}_r^R | (1 - \hat{U}^R) \hat{H}_{\text{eff}}^R (1 - \hat{U}^R) | \tilde{\Phi}_r^R \rangle. \quad (3.25)$$

De este modo, la optimización *sin restringir* de $|\tilde{\Phi}_r^R\rangle$ generará una función variacionalmente óptima Φ_r^R que cumplirá con la condición de fuerte ortogonalidad. Sin embargo, aún falta por introducir la condición de normalización para Φ_r^R :

$$\langle \Phi_r^R | \Phi_r^R \rangle = \langle \tilde{\Phi}_r^R | (1 - \hat{U}^R)^2 | \tilde{\Phi}_r^R \rangle = \langle \tilde{\Phi}_r^R | (1 - \hat{U}^R) | \tilde{\Phi}_r^R \rangle = 1, \quad (3.26)$$

donde de nuevo hemos utilizado la idempotencia del aniquilador $(1 - \hat{U}^R)$.

Para obtener las ecuaciones de Euler–Lagrange que nos conduzcan a la ecuación de Fock generalizada que perseguimos, debemos construir el Lagrangiano a partir de la Ec. 3.25, con la única ligadura dictaminada por la Ec. 3.26,

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \langle \tilde{\Phi}_r^R | (1 - \hat{U}^R) \hat{H}_{\text{eff}}^R (1 - \hat{U}^R) | \tilde{\Phi}_r^R \rangle \\ &- E_{\text{eff}}^R \left(\langle \tilde{\Phi}_r^R | (1 - \hat{U}^R) | \tilde{\Phi}_r^R \rangle - 1 \right), \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde E_{eff}^R es el multiplicador de Lagrange asociado a la normalización. Si imponemos la condición de extremo variacional $\delta\mathcal{L} = 0$, obtenemos

$$(1 - \hat{U}^R) \hat{H}_{\text{eff}}^R (1 - \hat{U}^R) | \tilde{\Phi}_r^R \rangle = E_{\text{eff}}^R (1 - \hat{U}^R) | \tilde{\Phi}_r^R \rangle. \quad (3.28)$$

Utilizando una vez más la condición de idempotencia del aniquilador, así como la relación $|\Phi_r^R\rangle = (1 - \hat{U}^R) |\tilde{\Phi}_r^R\rangle$, obtenemos el conjunto de ecuaciones de pseudovalores propios deseada para las funciones de grupo:

$$\hat{F}^R |\Phi_r^R\rangle = E_{\text{eff}}^R |\Phi_r^R\rangle, \forall R, \quad (3.29)$$

donde

$$\hat{F}^R = (1 - \hat{U}^R) \hat{H}_{\text{eff}}^R (1 - \hat{U}^R). \quad (3.30)$$

Al igual que se discutió para el conjunto de Ecs. 3.19, el conjunto de Ecs. 3.29 también está acoplado, aunque no únicamente por el hamiltoniano efectivo, sino que también por el aniquilador $(1 - \hat{U}^R)$, al tratarse de un operador no local que depende de las funciones del resto de grupos (exceptuando el considerado). Por tanto, la resolución autoconsistente de los fockianos generalizados, Ec. 3.30, dista considerablemente de ser abordable directamente. Necesitaremos simplificaciones adicionales que transformen el álgebra de proyectores.

La puesta en práctica del formalismo desarrollado requiere establecer la estructura de las funciones de grupo, tratadas hasta el momento de forma no restringida. Esto nos permite crear una jerarquía de modelos consistentes con la TSE en función de la complejidad elegida para las funciones de grupo. Una vez escogida la forma funcional de éstas (monodeterminantal, multi-configuracional,...) cada una de las ecuaciones de Fock generalizadas debe resolverse adecuadamente. Simultáneamente, se pueden aplicar técnicas habituales para encontrar las ecuaciones de Fock que deben cumplir cada uno de los orbitales de cada uno de los grupos, siempre y cuando utilicemos una aproximación orbital. Tendremos, por tanto, dos niveles de ecuaciones: un conjunto de ecuaciones acopladas para determinar las funciones de grupo del

sistema multielectrónico multigrupo, así como un subconjunto de ecuaciones acopladas para determinar los orbitales que forman dichas funciones.

Hasta el momento hemos presentado la TSE desde un punto de vista formal, partiendo de la formulación estándar de McWeeny y generalizando los argumentos de Huzinaga del álgebra de proyectores para obtener el conjunto de ecuaciones de Fock generalizadas y acopladas que minimizan tanto la energía total del sistema como las energías efectivas de los distintos grupos que lo componen. Una de las características más atractivas de la TSE, que la convierten en extremadamente interesante desde un punto de vista práctico, proviene de la partición energética que dicha teoría permite generar. Sin embargo, preferimos posponer su presentación hasta la Subsección 3.2.7 para detenernos a comparar, en lo que sigue, la TSE con la teoría Hartree–Fock estándar.

Supongamos un sistema multielectrónico en el que cada uno de los grupos está compuesto por un único electrón. Por simplicidad, consideraremos un sistema de capa cerrada. Las funciones de grupo, en este caso, no son más que espinorbitales que describen un electrón. La condición de fuerte ortogonalidad, a su vez, se reduce a la ortogonalidad ordinaria entre los espinorbitales. La función producto generalizada queda reducida a un determinante de Slater y la energía del sistema se puede obtener mediante la Ec. 3.8, que resulta de aplicar las reglas de Slater.

De acuerdo con la Ec. 3.15, la energía efectiva no es más que la energía orbital. Asimismo, los elementos de matriz J^{RS} y K^{RS} resultan simples integrales de Coulomb y de cambio. El operador \hat{F}^R de la Ec. 3.30 resulta ser el operador usual de Fock y la resolución iterativa y autoconsistente de las ecuaciones de Fock para todos los electrones proporciona orbitales que minimizan la energía total.

Los orbitales Hartree–Fock resultan ser ortogonales, y no fuertemente ortogonales, porque en un sistema de capa cerrada todos los orbitales son autoestados del mismo operador de Fock y correspondientes a distintos valores propios. Sin embargo, la TSE presenta operadores de Fock generalizados distintos para cada grupo y, en general, que no conmutan entre sí, siendo esta la condición más débil para la existencia de un conjunto de autoestados comunes y ortogonales. De ahí la necesidad de los operadores de proyección, salvaguarda de la fuerte ortogonalidad.

3.1.2. Funciones de grupo monodeterminantales

Para avanzar hacia un modelo computacional dentro del marco de la TSE se hace necesario especificar la forma particular que adoptarán las funciones de grupo. Recordemos que en el desarrollo precedente estas funciones se tra-

taban de forma general, y muy bien pudieran ser funciones en las que se incluyera la correlación intragrupal, como las provenientes de un cálculo de interacción de configuraciones o un cálculo SCF multiconfiguracional. Sin embargo, la elección de las funciones de grupo no sólo determina las ecuaciones intragrupo a resolver, sino que, como veremos, también determina la forma de los operadores de proyección en las ecuaciones de Fock generalizadas, Ec. 3.29.

Para nuestros propósitos, utilizamos funciones de grupo monodeterminantales y suponemos que el sistema en estudio está compuesto por grupos de *capa cerrada*, para los que la aproximación monodeterminantal es correcta a primer orden.³ De este modo, el estado r del grupo R viene descrito por la función de grupo

$$\Phi_r^R(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_R}) = \frac{1}{\sqrt{N_R!}} \det |\psi_1^R(1)\psi_2^R(2) \dots \psi_{N_R}^R(N_R)|, \quad (3.31)$$

donde los ψ_i^R son los espinorbitales que componen el determinante de Slater para el estado considerado.

Comencemos examinando la condición de fuerte ortogonalidad entre funciones de grupo en la aproximación monodeterminantal. Si desarrollamos los determinantes de la Ec. 3.31 por la primera columna para las funciones de dos grupos distintos, digamos R y S , la Ec. 3.7 deviene en

$$\frac{1}{\sqrt{N_R!N_S!}} \sum_{i,j}^{N_R} (-1)^{i+j} \mathbf{Adj}_{i1}^{R*} \mathbf{Adj}_{j1}^S S_{ij}^{RS} = \vec{0}(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (3.32)$$

donde

$$S_{ij}^{RS} = \int \psi_i^{R*} \psi_j^S d\mathbf{x}_1, \quad (3.33)$$

y \mathbf{Adj}_{kl}^X denota el adjunto del elemento (k, l) en el determinante de Slater del grupo X . Dado que, en principio, estos adjuntos están compuestos por funciones arbitrarias de las coordenadas, la única forma de que se cumpla la identidad de la Ec. 3.32 es que las integrales de solapamiento entre espinorbitales, S_{ij}^{RS} , sean nulas:

$$S_{ij}^{RS} = 0 \quad \forall i, j \quad i \in R, j \in S \quad R \neq S. \quad (3.34)$$

Por tanto, la fuerte ortogonalidad entre funciones de grupo monodeterminantales es equivalente a la ortogonalidad simple entre los espinorbitales

³Nótese como la inexistencia de capas abiertas permite aproximar la función de onda del sistema multielectrónico mediante una única función producto generalizada, Ec. 3.6.

de distintos grupos. Además, se requiere de la elección de un modelo para la minimización de la energía efectiva de cada grupo, mientras la TSE no impone condición alguna sobre el mismo. Como la función de grupo es un determinante de Slater, se impone un modelo Hartree–Fock ortogonal, ya que poco sentido tendría un modelo de separabilidad con orbitales ortogonales intergrupo y orbitales no ortogonales intragrupo. En definitiva, la elección de funciones de grupo monodeterminantales nos ha conducido hasta grupos electrónicos descritos mediante determinantes de Slater, cuyos espinorbitales son ortogonales a todos los espinorbitales restantes del sistema multielectrónico.

Una de las primeras consecuencias de la elección de funciones de grupo monodeterminantales se hace patente en la expresión simplificada que se obtiene para la función producto generalizada. Dada la Ec. 3.31 para las funciones de grupo, donde los determinantes de Slater incluyen permutaciones que antisimetrizan dichas funciones, así como la estructura de antisimetrizador parcial que aparece en la Ec. 3.4, es inmediato demostrar que la función producto es simplemente el determinante de Slater constituido por todos los espinorbitales de todos los grupos electrónicos:

$$\begin{aligned} \Phi_{\kappa}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_1^A(1) \dots \psi_{N_A}^A(N_A) \\ &\quad \times \psi_1^B(N_A + 1) \dots \psi_{N_B}^B(N_A + N_B) \dots|. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Estos resultados permiten simplificar el resto de ecuaciones de la TSE. En particular, las matrices densidad reducidas de cada uno de los grupos adquieren la estructura de Fock–Dirack. Así, las expresiones para las matrices densidad de primer y segundo orden vendrán dadas por:

$$\rho_1^R(rr|\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \rho_1^R(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \sum_{i=1}^{N_R} |\psi_i^R(\mathbf{x}_1)\rangle \langle \psi_i^R(\mathbf{x}'_1)|, \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \rho_2^R(rr|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) &= \rho_2^R(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \\ &= (1 - \hat{P}_{12}) \rho_1^R(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) \rho_1^R(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2). \end{aligned} \quad (3.37)$$

A partir de las Ecs. 3.36 y 3.37, puede obtenerse una expresión para la energía efectiva del grupo R , Ec. 3.15,

$$E_{\text{eff}}^R = \sum_{i=1}^{N_R} h_{efii}^R + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_R} (J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.38)$$

donde

$$h_{ef,ii}^R = \langle \psi_i^R | \hat{h}_{\text{eff}}^R | \psi_i^R \rangle = h_{ii} + \sum_{S \neq R} \sum_{k=1}^{N_S} (J_{ik} - K_{ik}). \quad (3.39)$$

En las expresiones anteriores, las sumas en i, j recorren los espinorbitales ocupados del grupo R , la suma en k los espinorbitales ocupados del grupo S y las matrices h, J y K son las monocéntricas, de Coulomb y de cambio habituales en el modelo Hartree–Fock. Análogamente, el hamiltoniano efectivo del grupo R , Ec. 3.18, adopta la forma

$$\hat{H}_{\text{eff}}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \hat{h}_{\text{eff}}^R(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_R} (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)), \quad (3.40)$$

donde

$$\hat{h}_{\text{eff}}^R(i) = \hat{h}(i) + \sum_{S \neq R} \sum_{k=1}^{N_S} (\hat{J}_k(i) - \hat{K}_k(i)), \quad (3.41)$$

utilizando las definiciones usuales para los operadores monoelectrónicos, de Coulomb y de cambio.

La ortogonalidad entre espinorbitales de distintos grupos también simplifica los operadores de proyección y aniquilación discutidos en la Subsección 3.1.1. Así, la ortogonalidad simple obliga a que se cumpla:

$$\rho_1^R(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}'_i) \rho_1^S(\mathbf{x}_k; \mathbf{x}'_k) = \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{k=1}^{N_S} |\psi_i^R\rangle \langle \psi_i^R | \psi_k^S\rangle \langle \psi_k^S | = \delta_{RS} \rho_1^R(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}'_i), \quad (3.42)$$

con lo que el aniquilador $(1 - \hat{U}^R)$, Ec. 3.21, toma la forma

$$\begin{aligned} (1 - \hat{U}^R) &= \prod_{S \neq R} \prod_{i=1}^{N_R} (1 - \rho_1^S(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}'_i)) = \prod_{i=1}^{N_R} \left(1 - \sum_{S \neq R} \rho_1^S(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}'_i) \right) \\ &= \prod_{i=1}^{N_R} (1 - \hat{V}^R(i)), \end{aligned} \quad (3.43)$$

donde

$$\hat{V}^R(i) = \sum_{S \neq R} \rho_1^S(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}'_i). \quad (3.44)$$

En los factores del productorio de la Ec. 3.43 se reconoce al aniquilador Hartree–Fock monoelectrónico sobre todos los grupos diferentes al grupo R considerado.

Las ecuaciones de Fock generalizadas⁴ nos permiten encontrar directamente los espinorbitales que componen los diversos grupos del sistema. Para ello, comenzaremos suponiendo el uso de espinorbitales no ortogonales. Se puede comprobar que si la función de prueba del grupo R en el estado r , $\tilde{\Phi}_r^R$, está compuesta por espinorbitales $\tilde{\psi}^R$ que no cumplen las condiciones de ortogonalidad, la aplicación del aniquilador de la Ec. 3.43 sobre dicha función genera un nuevo determinante de Slater, Φ_r^R , compuesto por espinorbitales ψ^R que cumplen las condiciones de ortogonalidad:

$$\begin{aligned} (1 - \hat{U}^R)|\tilde{\Phi}_r^R\rangle &= \prod_{i=1}^{N_R} (1 - \hat{V}^R(i)) \det \left| \tilde{\psi}_1^R \dots \tilde{\psi}_{N_R}^R \right| \\ &= \det \left| \psi_1^R \dots \psi_{N_R}^R \right| = |\Phi_r^R\rangle, \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$|\psi_j^R(i)\rangle = (1 - \hat{V}^R(i))|\tilde{\psi}_j^R(i)\rangle. \quad (3.46)$$

Son estos últimos espinorbitales ψ^R los que se usan implícitamente en las expresiones de la Ec. 3.36 a la Ec. 3.41. Sin embargo, los espinorbitales a optimizar variacionalmente serán los $\tilde{\psi}^R$. A continuación, si sustituimos la Ec. 3.46 en la Ec. 3.38 y reorganizamos términos, obtenemos:

$$E_{\text{eff}}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \langle \tilde{\psi}_i^R | \hat{h}_{\text{eff}}^{R'} | \tilde{\psi}_i^R \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_R} \langle \tilde{\psi}_i^R | (\hat{J}'_j - \hat{K}'_j) | \tilde{\psi}_i^R \rangle, \quad (3.47)$$

donde

$$\hat{h}_{\text{eff}}^{R'}(1) = (1 - \hat{V}^R(1))\hat{h}_{\text{eff}}^R(1)(1 - \hat{V}^R(1)), \quad (3.48)$$

$$\hat{J}'_j(1) = (1 - \hat{V}^R(1))\hat{J}''_j(1)(1 - \hat{V}^R(1)), \quad (3.49)$$

$$\hat{K}'_j(1) = (1 - \hat{V}^R(1))\hat{K}''_j(1)(1 - \hat{V}^R(1)), \quad (3.50)$$

$$\hat{J}''_j(1) = \int \tilde{\psi}_j^{R*}(2)(1 - \hat{V}^R(2))r_{12}^{-1}(1 - \hat{V}^R(2))\tilde{\psi}_j^R(2)d\mathbf{x}_2, \quad (3.51)$$

$$\hat{K}''_j(1) = \int \tilde{\psi}_j^{R*}(2)(1 - \hat{V}^R(2))r_{12}^{-1}\hat{\mathcal{P}}_{12}(1 - \hat{V}^R(2))\tilde{\psi}_j^R(2)d\mathbf{x}_2. \quad (3.52)$$

Finalmente, la minimización de esta última expresión energética, Ec. 3.47, proporciona las ecuaciones buscadas. Los operadores de Coulomb y de cambio, merecen una mención especial. Los operadores \hat{J}''_j y \hat{K}''_j contienen aniquiladores actuando sobre los espinorbitales del electrón etiquetado como 2. Esto complica innecesariamente la construcción de los operadores \hat{J}'_j y \hat{K}'_j , ya

⁴Los operadores de Fock generalizados se obtienen sin más que sustituir en la Ec. 3.30 la nueva forma para el aniquilador, Ec. 3.43.

que exige el cumplimiento de las condiciones de ortogonalidad con los grupos restantes en todas las etapas de resolución de las ecuaciones. En condiciones normales, cuando sólo nos interesa la solución autoconsistente, podemos evitar el uso de los operadores \hat{J}_j'' y \hat{K}_j'' , sustituyéndolos por los operadores de Coulomb y de cambio ordinarios, sin alterar el resultado final. Ello se debe a que el aniquilador $(1 - \hat{V}^R(1))$ se encarga por sí solo de que los espinorbitales autoconsistentes cumplan las condiciones de ortogonalidad intergrupo. Un razonamiento análogo puede utilizarse para los operadores de Coulomb y de cambio contenidos en el operador \hat{h}_{eff}^R .

Añadiendo la condición de ortonormalidad entre los espinorbitales del grupo

$$\langle \tilde{\psi}_i^R | (1 - \hat{V}^R) | \tilde{\psi}_j^R \rangle = \delta_{ij} \quad (3.53)$$

por medio de un multiplicador de Lagrange, el mínimo variacional de la energía efectiva, Ec. 3.47, se alcanza cuando los espinorbitales cumplen las ecuaciones

$$\hat{F}^R |\psi_i^R\rangle = \varepsilon_i^R |\psi_i^R\rangle, \quad \forall i, \quad (3.54)$$

donde se han eliminado las tildes, puesto que los espinorbitales finales deben cumplir, por imposición, las condiciones de ortogonalidad. Además, el fockiano del grupo R , \hat{F}^R , se relaciona con el operador de Fock habitual para el sistema multielectrónico completo, \hat{F} , mediante la expresión

$$\hat{F}^R = (1 - \hat{V}^R) \hat{F} (1 - \hat{V}^R), \quad (3.55)$$

ya que

$$\begin{aligned} \hat{F} &= \hat{h}_{\text{eff}}^R + \sum_{j=1}^{N_R} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \\ &= \hat{h} + \sum_{S \neq R} \sum_{k=1}^{N_S} (\hat{J}_k - \hat{K}_k) + \sum_{j=1}^{N_R} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \\ &= \hat{h} + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i). \end{aligned} \quad (3.56)$$

El conjunto de Ecs. 3.54 resultan ser las ecuaciones de Huzinaga y poseen propiedades muy interesantes que merece la pena discutir. Los espinorbitales canónicos Hartree–Fock de distintos grupos son funciones propias de todos los operadores de Fock grupales, y no sólo de los de su grupo. Equivalentemente, *la solución de las ecuaciones de Huzinaga es la solución canónica Hartree–Fock*. Para obtener esta importante conclusión basta observar el efecto que

conlleva operar con el fockiano del grupo R , Ec. 3.55, sobre los espinorbitales canónicos Hartree–Fock, que etiquetaremos como $\Psi_j^S(oc)$ para los espinorbitales ocupados asociados al grupo S y $\Psi_j^S(vir)$ para los espinorbitales virtuales. Los resultados se presentan a continuación:

$$\left\{ \hat{F} - \hat{F}\hat{V}^R - \hat{V}^R\hat{F} + \hat{V}^R\hat{F}\hat{V}^R \right\} |\Psi_j^R(oc)\rangle = \varepsilon_j^{can} |\Psi_j^R(oc)\rangle, \quad (3.57)$$

$$\left\{ \hat{F} - \hat{F}\hat{V}^R - \hat{V}^R\hat{F} + \hat{V}^R\hat{F}\hat{V}^R \right\} |\Psi_j^R(vir)\rangle = \varepsilon_j^{can} |\Psi_j^R(vir)\rangle, \quad (3.58)$$

$$\left\{ \hat{F} - \hat{F}\hat{V}^R - \hat{V}^R\hat{F} + \hat{V}^R\hat{F}\hat{V}^R \right\} |\Psi_j^S(oc)\rangle = 0, \quad (3.59)$$

$$\left\{ \hat{F} - \hat{F}\hat{V}^R - \hat{V}^R\hat{F} + \hat{V}^R\hat{F}\hat{V}^R \right\} |\Psi_j^S(vir)\rangle = \varepsilon_j^{can} |\Psi_j^S(vir)\rangle. \quad (3.60)$$

En las expresiones anteriores se ha utilizado la expresión expandida del fockiano del grupo R

$$\hat{F}^R = \left\{ \hat{F} - \hat{F}\hat{V}^R - \hat{V}^R\hat{F} + \hat{V}^R\hat{F}\hat{V}^R \right\}, \quad (3.61)$$

ya que pone de manifiesto cómo se construye el fockiano grupal: se añade al fockiano del sistema completo un término que contiene operadores de proyección del grupo y cuyo efecto se enmarca en la teoría de operadores de desplazamiento. Así, dicho término deja inalterados los espinorbitales ortogonales al grupo considerado, esto es, los espinorbitales virtuales del resto de grupos y todos los del propio grupo, mientras desplaza al valor cero de energías a los espinorbitales ocupados del grupo S , de modo que no interfieran en la solución de los espinorbitales del grupo considerado.

Las ecuaciones de Huzinaga se han obtenido en la literatura de formas muy diversas, que proceden, fundamentalmente, de la elección que se realiza para los operadores de proyección. Volvamos por un momento a la Ec. 3.29. Podrían proponerse formas alternativas para la misma, puesto que una ecuación como

$$(1 - U^R)\hat{H}_{\text{eff}}^R|\Phi_r^R\rangle = E_{\text{eff}}^R|\Phi_r^R\rangle, \forall R, \quad (3.62)$$

sería perfectamente válida. El problema de este tipo de soluciones estriba en la falta de hermiticidad que presenta el operador de Fock generalizado correspondiente. De nuevo podemos acudir al álgebra de proyectores para proponer una nueva expresión simetrizada:

$$\left\{ \hat{H}_{\text{eff}}^R - U^R\hat{H}_{\text{eff}}^R - \hat{H}_{\text{eff}}^R U^R \right\} |\Phi_r^R\rangle = E_{\text{eff}}^R|\Phi_r^R\rangle, \forall R. \quad (3.63)$$

El operador de fock generalizado de la ecuación anterior es hermítico e idéntico al de la Ec. 3.62, dado que $U^R|\Phi_r^R\rangle = 0$. Entonces, la teoría podría desarrollarse con la misma simplicidad si se sustituye el operador de Fock generalizado de la Ec. 3.30 por el operador que aparece en la Ec. 3.63. Si se repiten

los argumentos que se han esgrimido hasta el momento en esta Subsección, es inmediato concluir que las ecuaciones de Huzinaga tomarían la forma:

$$\hat{F}^R |\psi_i^R\rangle = \varepsilon_i^R |\psi_i^R\rangle, \forall i, \quad (3.64)$$

donde

$$\hat{F}^R = \hat{F} - \hat{F}\hat{V}^R - \hat{V}^R\hat{F}. \quad (3.65)$$

La Ec. 3.64 posee las mismas soluciones que la Ec. 3.54, excepto que los espinorbitales ocupados diferentes al que se está solucionando no se encuentran degenerados con energía nula, sino que han sido desplazados hasta una energía $-\varepsilon^{can}$. Estas energías, fuertemente positivas, disminuyen la interacción de estos orbitales con los del grupo en estudio, razón por lo que la Ec. 3.64 se suele elegir en cálculos reales. Prosiguiendo con nuestra línea argumental, se puede establecer una expresión general para los operadores de la Ec. 3.65, de la forma

$$\hat{F}^R = \hat{F} - \frac{\alpha}{2} \left\{ \hat{F}\hat{V}^R + \hat{V}^R\hat{F} \right\}, \quad (3.66)$$

cuyas funciones propias seguirán siendo los espinorbitales canónicos, pero en las que las energías de los espinorbitales ocupados del resto de grupos se desplazan hasta una energía $(1 - \alpha)\varepsilon^{can}$, dependiente del valor del *factor de proyección*, α . Desde un punto de vista teórico, cualquier valor del factor de proyección no nulo genera la solución canónica. Sin embargo, la resolución algebraica del problema por medio del método de Roothaan, con una base truncada distinta para cada grupo, conlleva que los espinorbitales de distintos grupos no logren ser completamente ortogonales. En ese caso, el valor asignado al parámetro de proyección es de gran importancia [163].⁵

Merece la pena comentar una aproximación ulterior de las ecuaciones de Huzinaga de uso general, que denominaremos como *hipótesis de convergencia*. En las circunstancias en que se utilizan estas ecuaciones no es de extrañar que las soluciones iniciales que se utilizan en el proceso SCF se encuentren relativamente próximas a las soluciones finales. Entonces, puede suponerse que los orbitales distintos al considerado son autoestados del operador de Fock \hat{F} , con lo que las ecuaciones de Huzinaga degeneran en:

$$\hat{F}^R |\psi_i^R\rangle = \varepsilon_i^R |\psi_i^R\rangle, \forall i, \quad (3.67)$$

$$\hat{F}^R = \hat{F} + \sum_{S \neq R} \hat{P}^S, \quad (3.68)$$

$$\hat{P}^S = \sum_{j=1}^{N_S} |\psi_j^S\rangle (-\alpha \varepsilon_j^S) \langle \psi_j^S|. \quad (3.69)$$

⁵Este será el tema de la siguiente Subsección.

Las ecuaciones de Huzinaga de las expresiones anteriores fueron propuestas inicialmente por Höjer y Chung [162], y son las que se van a emplear en el desarrollo del modelo gPI. No obstante, es interesante presentar el operador de Fock de dichas ecuaciones en una forma alternativa que nos permitirá clarificar ciertas comparaciones que, con respecto al mismo, se llevarán a cabo en secciones posteriores. A partir de las Ecs. 3.41 y 3.56 dicho operador puede presentarse como:

$$\hat{F}^R = \hat{h}_{\text{eff}}^R + \hat{J}^R - \hat{K}^R, \quad (3.70)$$

donde

$$\hat{J}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \hat{J}_i, \quad (3.71)$$

$$\hat{K}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \hat{K}_i, \quad (3.72)$$

$$\hat{h}_{\text{eff}}^R = \hat{h} + \sum_{S \neq R} (\hat{J}^S - \hat{K}^S + \hat{P}^S). \quad (3.73)$$

3.1.3. Aproximación de débil solapamiento

La restricción de un modelo Hartree–Fock y de funciones monodeterminantales para los grupos de la TSE nos ha conducido a la equivalencia entre las ecuaciones de Huzinaga y las de Hartree–Fock canónicas, obligándonos a interpretar las primeras como un conjunto de ecuaciones acopladas que permiten resolver por etapas el mismo problema que las segundas. En convergencia, las soluciones obtenidas con ambos tipos de ecuaciones deben ser idénticas y los valores esperados de los operadores de proyección nulos. Sin embargo, los efectos de truncamiento de base impiden la anulación de los valores esperados de los operadores de proyección. La situación es de suma importancia en el modelo gPI que, por construcción, imposibilita desde el principio proyectores con valores esperados nulos.

Aunque las ecuaciones de Huzinaga sean la solución al problema de la TSE monodeterminantal, no son aplicables cuando los espinorbitales presentan solapamientos no nulos. Esto sucede con seguridad si utilizamos distintas bases truncadas para describir los grupos electrónicos que componen nuestro sistema. Sin embargo, podemos acudir a nuestro bagaje de conocimientos en modelos de orbitales congelados para afirmar que la falta de ortogonalidad residual que se alcanza al resolver las ecuaciones de Huzinaga habituales es bastante pequeña. En estas condiciones, que denominaremos de *débil solapamiento*, se pueden desarrollar expresiones para la energía del sistema en

las que se mantiene la estructura grupal, y de las que se pueden obtener ecuaciones de Fock para espinorbitales no ortogonales.

Consideremos las funciones de grupo de un sistema multielectrónico representadas por determinantes de Slater contruidos a partir de espinorbitales ortonormales. Sin embargo, relajaremos esta condición en los espinorbitales pertenecientes a distintos grupos electrónicos, tal que no tengan que ser necesariamente ortogonales. Denominemos genéricamente $\boldsymbol{\psi}$ al vector fila de los espinorbitales ordenados por grupos:

$$\boldsymbol{\psi} = (\boldsymbol{\psi}^A \quad \boldsymbol{\psi}^B \quad \dots) = (\psi_1^A \quad \dots \quad \psi_{N_A}^A \quad \psi_1^B \quad \dots \quad \psi_{N_B}^B \quad \dots). \quad (3.74)$$

La matriz de solapamiento total, $\boldsymbol{\psi}^+ \boldsymbol{\psi}$, se puede representar mediante

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{I}^A & \mathbf{S}^{AB} & \mathbf{S}^{AC} & \dots \\ \mathbf{S}^{BA} & \mathbf{I}^B & \mathbf{S}^{BC} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.75)$$

donde $\mathbf{I}^A, \mathbf{I}^B, \dots$ son matrices unidad de orden N_A, N_B, \dots , y $S_{ij}^{KL} = \langle \psi_i^K | \psi_j^L \rangle = (S_{ji}^{LK})^*$. La función de onda total vendrá dada por una única función producto generalizada, que debidamente normalizada será

$$\begin{aligned} \Phi_\kappa(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N! \det|\mathbf{S}|}} \det | \psi_1^A(1) \dots \psi_{N_A}^A(N_A) \psi_1^B(N_A+1) \dots \\ &\times \psi_{N_B}^B(N_A+N_B) \dots |. \end{aligned} \quad (3.76)$$

Se puede probar que la matriz densidad de primer orden del sistema, $\rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$, viene dada por la expresión

$$\rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \boldsymbol{\psi} \mathbf{S}^{-1} \boldsymbol{\psi}^+ = \sum_{i,j} |\psi_j(\mathbf{x}_1)\rangle S_{ji}^{-1} \langle \psi_i(\mathbf{x}'_1)|. \quad (3.77)$$

Por tanto, podemos observar como la densidad de primer orden es una forma bilineal entre los orbitales que imposibilita la asociación de densidades individuales a grupos electrónicos. Asimismo, es inmediato comprobar cómo esta fórmula degenera en la densidad Fock–Dirac para espinorbitales ortonormales. Las matrices densidad de orden superior siempre pueden expresarse en términos de la matriz densidad de primer orden:

$$\rho_p(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_p; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_p) = \frac{1}{p!} \begin{vmatrix} \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) & \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_2) & \dots & \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_p) \\ \rho_1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1) & \rho_1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) & \dots & \rho_1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_1(\mathbf{x}_p; \mathbf{x}'_1) & \rho_1(\mathbf{x}_p; \mathbf{x}'_2) & \dots & \rho_1(\mathbf{x}_p; \mathbf{x}'_p) \end{vmatrix}. \quad (3.78)$$

Una vez disponemos de expresiones sencillas para las matrices densidad de cualquier orden de un sistema descrito por una función monodeterminantal construida con orbitales no necesariamente ortogonales, el valor esperado del hamiltoniano molecular puede escribirse inmediatamente:

$$E = \int_{\mathbf{x}'_1 \rightarrow \mathbf{x}_1} \hat{h}(1) \rho_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2} \int r_{12}^{-1} \begin{vmatrix} \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) & \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \\ \rho_1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) & \rho_1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_2) \end{vmatrix} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (3.79)$$

Si, a continuación, sustituimos la Ec. 3.77 en la expresión anterior, la energía total para el sistema multielectrónico viene dada por

$$E = \langle \Phi_\kappa | \hat{H} | \Phi_\kappa \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} S_{ji}^{-1} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle \psi_i \psi_j | | \psi_k \psi_l \rangle S_{ki}^{-1} S_{lj}^{-1}, \quad (3.80)$$

donde se han definido

$$h_{ij} = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_j \rangle, \quad (3.81)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_i \psi_j | | \psi_k \psi_l \rangle &= \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | r_{12}^{-1} | \psi_k(1) \psi_l(2) \rangle \\ &\quad - \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | r_{12}^{-1} | \psi_l(1) \psi_k(2) \rangle. \end{aligned} \quad (3.82)$$

En la Ec. 3.80 no es posible separar términos grupales, ya que la inversa de la matriz de solapamiento acopla los espinorbitales de distintos grupos. Definamos la matriz \mathbf{T} de orden N como $\mathbf{T} = \mathbf{S} - \mathbf{I}$, que presenta una estructura en bloques

$$\begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{S}^{AB} & \mathbf{S}^{AC} & \dots \\ \mathbf{S}^{BA} & \mathbf{0} & \mathbf{S}^{BC} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (3.83)$$

Esta definición nos permite escribir la relación exacta:

$$\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{I} - \mathbf{T} \mathbf{S}^{-1}. \quad (3.84)$$

Sustituyendo la Ec. 3.84 en la expresión de la energía del sistema, Ec. 3.80, se obtiene

$$E = E_{(0)} + E(\mathbf{S}). \quad (3.85)$$

$E_{(0)}$ es la energía que tendría el sistema si todos los espinorbitales fuesen ortogonales,

$$E_{(0)} = \sum_R \sum_{i=1}^{N_R} h_{ii}^R + \frac{1}{2} \sum_{R,S} \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{k=1}^{N_S} \langle \psi_i^R \psi_k^S | | \psi_i^R \psi_k^S \rangle. \quad (3.86)$$

Esta energía puede dividirse fácilmente en contribuciones grupales, tal y como se indica en la ecuación anterior. $E(\mathbf{S})$ es la *energía de solapamiento* o *energía de proyección*, que podemos describir de forma exacta mediante

$$E(\mathbf{S}) = - \sum_{i,j}^N h_{ij} (\mathbf{TS}^{-1})_{ji} - \sum_{i,j,l}^N \langle \psi_i \psi_j | | \psi_i \psi_l \rangle (\mathbf{TS}^{-1})_{lj} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^N \langle \psi_i \psi_j | | \psi_k \psi_l \rangle (\mathbf{TS}^{-1})_{ki} (\mathbf{TS}^{-1})_{lj}. \quad (3.87)$$

Esta ecuación no puede dividirse en contribuciones grupales. Sin embargo, la energía de solapamiento puede ser aproximada considerando el desarrollo, propuesto originalmente por Löwdin, para la matriz de solapamiento inversa:

$$\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I} + \mathbf{T}} = \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I} - (\mathbf{I} - \mathbf{S})} = \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{I} - \mathbf{T} + \mathbf{T}^2 - \mathbf{T}^3 + \dots \quad (3.88)$$

con lo que

$$\mathbf{TS}^{-1} = \mathbf{T} - \mathbf{T}^2 + \mathbf{T}^3 + \dots \quad (3.89)$$

Si el solapamiento intergrupo es débil, como estamos suponiendo, los elementos de matriz de \mathbf{T} son pequeños y se puede truncar a primer orden en \mathbf{T} . De este modo,

$$\mathbf{TS}^{-1} \approx \mathbf{T}, \quad (3.90)$$

despreciando el término \mathbf{T}^2 y superiores. Sustituyendo en la expresión de la energía de solapamiento, Ec. 3.87, obtenemos, a primer orden,

$$E_{(1)}(\mathbf{S}) = - \sum_{i,j}^N h_{ij} \mathbf{T}_{ji} - \sum_{i,j,l}^N \langle \psi_i \psi_j | | \psi_i \psi_l \rangle \mathbf{T}_{lj}. \quad (3.91)$$

Dada la estructura en bloques de la matriz \mathbf{T} , se pueden ahora separar contribuciones grupales en la energía de solapamiento:

$$\begin{aligned} E_{(1)}(\mathbf{S}) &= - \sum_R \sum_{S \neq R} \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{j=1}^{N_S} \langle \psi_i^R | \hat{h} | \psi_j^S \rangle \langle \psi_j^S | \psi_i^R \rangle \\ &\quad - \sum_R \sum_{S \neq R} \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{j=1}^{N_S} \sum_{k=1}^N \langle \psi_k \psi_i^R | | \psi_k \psi_j^S \rangle \langle \psi_j^S | \psi_i^R \rangle \\ &= - \sum_R \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{F} \left(\sum_{S \neq R} \sum_{j=1}^{N_S} | \psi_j^S \rangle \langle \psi_j^S | \right) | \psi_i^R \rangle \\ &= - \sum_R \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{F} \sum_{S \neq R} \tilde{\rho}^S | \psi_i^R \rangle, \end{aligned} \quad (3.92)$$

donde hemos definido la densidad grupal no ortogonal

$$\tilde{\rho}^S = \sum_{j=1}^{N_S} |\psi_j^S\rangle\langle\psi_j^S|, \quad (3.93)$$

así como hemos hecho uso del operador de Fock, función únicamente de la densidad de primer orden e invariante frente a cualquier transformación lineal de los espinorbitales. Finalmente, si simetizamos se obtiene

$$\begin{aligned} E_{(1)}(\mathbf{S}) &= -\frac{1}{2} \sum_R \sum_{i=1}^{N_R} \langle\psi_i^R| \sum_{S \neq R} \left(\hat{F} \tilde{\rho}^S + \tilde{\rho}^S \hat{F} \right) |\psi_i^R\rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_R \sum_{i=1}^{N_R} \langle\psi_i^R| \left(\hat{F} \tilde{V}^R + \tilde{V}^R \hat{F} \right) |\psi_i^R\rangle, \end{aligned} \quad (3.94)$$

donde hemos utilizado el operador de proyección asociado al grupo R , \tilde{V}^R , con una definición análoga a la dada por la Ec. 3.44, pero utilizando la densidad grupal no ortogonal.

Si comparamos la Ec. 3.94, junto con la Ec. 3.86, con la definición del fockiano para espinorbitales ortogonales, Ec. 3.66, y recordamos que la energía en el método Hartree–Fock puede expresarse como

$$E = \sum_{i=1}^N \langle\psi_i| \frac{1}{2} (\hat{h} + \hat{F}) |\psi_i\rangle, \quad (3.95)$$

es inmediato concluir que, para corregir la energía del sistema a primer orden en los solapamientos intergrupales, el factor de proyección debe tomar el valor $\alpha = 2$ [158].

Finalmente, debemos recordar que las ecuaciones de Fock que utiliza el modelo gPI son las del tratamiento ortogonal que ya hemos definido con anterioridad. Aunque dicha ortogonalidad sea matemáticamente inviable en este modelo, se confía en que sus efectos sean suficientemente pequeños, así como en que los espinorbitales convergidos estarán muy próximos a los espinorbitales canónicos Hartree–Fock. No obstante, la energía se corrige a primer orden en los solapamientos, tal como acabamos de mostrar.

3.2. Fundamentos teóricos del método gPI

En la Sección precedente se ha presentado la TSE como base teórica del método gPI. Sin embargo, deben introducirse ligeras modificaciones en el

formalismo de la TSE, así como ciertas ligaduras adicionales en los sistemas iónicos a los que se aplica el método gPI, tal que la conexión entre ambos esté plenamente justificada.

El método gPI tiene como trans fondo básico el conjunto de aproximaciones del método *ai*PI, precursor, por tanto, del mismo. Sin embargo, las diferencias aparecen a la hora de representar las funciones de onda grupales. En el método *ai*PI se empleaban orbitales que transformaban según las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones infinitesimales, O_3^+ , de modo que se podían factorizar en partes angulares, los armónicos esféricos, y partes radiales, dependientes del número cuántico angular l , que etiqueta las diferentes representaciones irreducibles, pero no del número cuántico azimutal m , que etiqueta las distintas subespecies que componen una representación irreducible. Por el contrario, el método gPI emplea la verdadera simetría local de cada centro para clasificar los orbitales según las representaciones irreducibles a las que pertenecen, de modo que los orbitales dejan de ser factorizables, pasando a ser combinaciones lineales de funciones de base adaptadas a la simetría del grupo puntual local. Por tanto, en el método gPI se permite a los orbitales de distintas simetrías atómicas mezclarse entre sí, siempre que la simetría local así lo requiera, desdoblado los niveles atómicos en tantos subniveles como sea necesario. Esta libertad conlleva dos consecuencias fundamentales: en primer lugar, debe reformularse el esquema SCF, de modo que la matriz de Fock se bloquee según las representaciones irreducibles adecuadas; en segundo lugar, deben redefinirse las integrales básicas de modo que, en lugar de realizarse los promedios esféricos, se obtengan integrales promediadas a distintas subespecies de cada representación irreducible. Para esto último será fundamental el empleo de armónicos esféricos reales, con los que se consiguen evitar resultados intermedios en el plano complejo, inexistentes en los promedios esféricos propios del método *ai*PI pero que aparecerían en las integrales básicas del método gPI.

Las ecuaciones generales de la TSE adquieren toda su potencia cuando se utilizan funciones de grupo multiconfiguracionales o, con otras palabras, cuando se incluye la correlación electrónica intragrupo. No obstante, no es nuestra intención modificar el enfoque monodeterminantal empleado en las funciones de onda grupales. De acuerdo con esto, se puede incorporar cualquier método para la estimación de la energía de correlación sin más que exigirle que sea extensivo (*size-consistent*). Esta exigencia es fundamental en la TSE, ya que el uso de un método no extensivo conduciría a una energía total no separable en términos grupales.⁶

⁶De hecho, los métodos extensivos para la estimación de la energía de correlación no consideran la correlación intergrupala.

Una de las características fundamentales del método gPI, heredada de la TSE, es la facilidad para asociar las ideas intuitivas de lo que debe ser la interacción entre los subsistemas que componen el sistema global y la partición de las magnitudes energéticas. Además, se puede ahondar más en la partición energética del sistema dentro del marco particular del método gPI para asignar contribuciones particulares a los distintos tipos de interacción intergrupo existentes.

En la Subsección 3.2.1 se relaciona la TSE con el método gPI, presentándose las aproximaciones principales adoptadas por este método. A continuación, en la Subsección 3.2.2 se introducen las expresiones de la energía efectiva y los operadores de Fock grupales, mientras que en la Subsección 3.2.3 se hace especial hincapié en la hipótesis de convergencia y la resolución espectral del operador de cambio, dada su importancia a la hora de implementar el método gPI. Seguidamente, en la Subsección 3.2.4 se introducen las funciones de base adaptadas a la simetría, que tienen en cuenta la simetría local característica de cada ion que compone el sistema. Una vez introducidas las funciones de simetría, la Subsección 3.2.5 generaliza el esquema de SCF de Roothaan y Bagus a iones con simetría no necesariamente esférica. Por último, en la Subsección 3.2.6 se describe el modelo semiempírico de Coulomb–Hartree–Fock [164,159], utilizado para estimar la energía de correlación, mientras que en la Subsección 3.2.7 se describe la partición energética que el método gPI permite realizar, heredada de la partición energética de la TSE.

3.2.1. El método gPI en el marco de la TSE

La presunción básica del método gPI consiste en que un sistema iónico, bien sea un cristal, un clúster o un defecto cristalino, se puede dividir en grupos electrónicos débilmente correlacionados. Esta presunción conecta íntimamente este método con la TSE presentada en la Sección precedente, permitiendo describir la función de onda del sistema mediante una única función producto generalizada, Ec. 3.4. Sin embargo, esta aproximación elimina la posibilidad de transferencia de carga entre los iones, así como la correlación intergrupar.⁷

Particularizando en los sistemas iónicos, el método gPI se ocupa de aquellos compuestos por iones monoatómicos. Para ello, deben introducirse ligeras modificaciones en el formalismo de la TSE como consecuencia de la existencia de un sistema nuclear. Por tanto, realizaremos una partición del sistema

⁷Dado que el enlace en sistemas iónicos está dominado por las contribuciones coulombianas y de corto rango, no se están despreciando contribuciones importantes al enlace en el sistema.

nuclear análoga a la realizada para el sistema electrónico, asociando a cada ion su propio núcleo. Las nuevas interacciones a tener en cuenta serán las electrón–núcleo y las núcleo–núcleo. Las últimas se introducen en las expresiones energéticas a posteriori, ya que no influyen en la minimización de la energía efectiva electrónica. Las primeras, a su vez, vienen descritas por operadores monoelectrónicos que pueden incluirse en los operadores efectivos sin modificación de la estructura formal de los elementos de matriz.

Los sistemas iónicos más característicos están compuestos por iones de capa cerrada. Esto nos permite utilizar funciones de grupo monodeterminantes, Ec. 3.31. Recordando los argumentos expuestos en la Subsección 3.1.2 es inmediato concluir que las funciones producto generalizado adoptarán la forma particular de la Ec. 3.35, las matrices densidad la estructura de Fock–Dirac, Ecs. 3.36 y 3.37, así como que los mejores espinorbitales para cada grupo se obtendrán resolviendo las ecuaciones de Huzinaga con operadores de Fock semejantes al de Höjer y Chung, Ec. 3.70.

En el método gPI se logra una localización artificial, pero efectiva, de los espinorbitales asociados a cada uno de los grupos electrónicos mediante el uso de bases monocéntricas truncadas.⁸ De este modo, los espinorbitales de un grupo R se desarrollan en términos de una base centrada en su núcleo, $\{\varphi_p^R\}$,

$$\psi_i^R(\vec{x}) = w_i \sum_p c_{ip}^R \varphi_p^R(\vec{r} - \vec{r}^R), \quad (3.96)$$

donde w_i es la función de espín. Sin embargo, el carácter monocéntrico de los espinorbitales de cada grupo impide alcanzar la condición de ortogonalidad que deben cumplir las soluciones de las ecuaciones de Huzinaga.⁹ No obstante, los solapamientos entre espinorbitales de distintos grupos deben de ser pequeños, encontrándonos dentro de las condiciones de débil solapamiento descritas en la Subsección 3.1.3. Como se indicó en esta Subsección, la elección del factor de proyección con valor 2 genera una energía de solapamiento que corrige adecuadamente la falta de ortogonalidad residual entre los diferentes grupos, por lo menos a primer orden. Entonces, la energía del sistema vendrá dada por

$$E = E_{(0)} + E_{(1)}(\mathbf{S}) = \sum_R \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{h} | \psi_i^R \rangle + \frac{1}{2} \sum_{R,S} \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{k=1}^{N_S} \langle \psi_i^R \psi_k^S | | \psi_i^R \psi_k^S \rangle$$

⁸Parece lícito asumir dicha localización sin más que observar que los iones constituyen *per se* grupos electrónicos fuertemente localizados.

⁹Aunque un desarrollo algebraico monocéntrico puede llegar a ser completo, el número de funciones de base necesarias para acercarse a dicho límite en el espacio de Fock multicéntrico es órdenes de magnitud astronómicamente mayores que los que se pueden alcanzar computacionalmente.

$$+ \sum_R \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{S \neq R} \langle \psi_i^R | \hat{P}^S | \psi_i^R \rangle. \quad (3.97)$$

Debe notarse que el operador de proyección cuyo valor esperado debería de incluirse en la energía total del sistema es el de la Ec. 3.66, mientras que el de Höjer y Chung no es más que una aproximación de éste. Por tanto, esta sustitución no está plenamente justificada, aunque sus resultados son habitualmente correctos. No obstante, en el código gPI, que discutiremos detalladamente en la Sección 3.7, se han implementado varios tipos de operadores de proyección alternativos. En primer lugar, se han generado dos operadores de Höjer y Chung alternativos: (a) el operador de Höjer y Chung utilizando el valor absoluto de las energías de los orbitales en la Ec. 3.69; y (b) el operador de Höjer y Chung *total*, que consiste en sustituir las energías orbitales, presentes en la Ec. 3.69, por $F_{jj} = \langle \psi_j^S | \hat{F} | \psi_j^S \rangle = \varepsilon_j^S - \langle \psi_j^S | \hat{P}^S | \psi_j^S \rangle$. Por último, también se ha implementado un operador basado en un desarrollo espectral monocéntrico del operador de proyección \hat{P}^S .¹⁰

3.2.2. Ecuaciones fundamentales del método

Como hemos avanzado, el método gPI asocia a cada ion tanto un grupo electrónico como un núcleo fijo en el espacio, de tal modo que deben incluirse las interacciones de los electrones del ion con todos los núcleos del resto de grupos, así como las de su núcleo con los electrones y núcleos del resto de grupos. Los términos electrón-núcleo se encuentran implícitamente en la Ec. 3.97, incluidos en el operador monoeléctrico \hat{h} . Asimismo, la interacción núcleo-núcleo se incluye posteriormente como una constante aditiva, dado que las coordenadas nucleares permanecen fijas.

Con estas consideraciones, la energía efectiva del grupo R adopta la siguiente forma:

$$E_{\text{eff}}^R = \langle \Phi_r^R | \hat{H}_{\text{eff}}^R | \Phi_r^R \rangle - Z_R \sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R), \quad (3.98)$$

¹⁰Aunque el desarrollo monocéntrico truncado se presentará de forma concisa en la Subsección 3.2.3, merece la pena anticipar unos breves comentarios que faciliten la comprensión del operador de proyección resultante de este desarrollo. Al operador de proyección $\hat{P}^S = -\frac{\alpha}{2} \{ \hat{F} \hat{\rho}^S + \hat{\rho}^S \hat{F} \}$, que puede obtenerse fácilmente a partir de la Ec. 3.66, se le aplica el desarrollo definido en la Ec. 3.105, sin más que sustituir \hat{K}^S por \hat{P}^S . Como resultado, se obtiene el operador $\hat{P}^S \simeq -\frac{\alpha}{2} \sum_{j,k} |\varphi_j\rangle P_{jk}^S \langle \varphi_k|$, donde $\mathbf{P}^S = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{F} \rho^S + \rho^S \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1}$.

donde Z_R es la carga nuclear del núcleo correspondiente al grupo R y,

$$\hat{H}_{\text{eff}}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \hat{h}_{\text{eff}}^R(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_R} (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)), \quad (3.99)$$

$$\hat{h}_{\text{eff}}^R(i) = \hat{h}(i) + \sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{int}}^S(i), \quad (3.100)$$

$$\hat{h}(i) = \hat{T}(i) + \hat{U}^R(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_R}{|\vec{r}_i - \vec{r}^R|}. \quad (3.101)$$

\hat{T} es el operador monoeléctrico de energía cinética, mientras que \hat{U}^R es el operador monoeléctrico de atracción nuclear respecto al núcleo del grupo R . El *operador de interacción* $\hat{V}_{\text{eff}}^S(i)$ se puede definir como:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\text{int}}^S(i) &= \hat{V}_{\text{eff}}^S(i) + \hat{P}^S(i) \\ &= \hat{V}_{\text{loc}}^S(i) - \hat{K}^S(i) + \hat{P}^S(i) \\ &= \hat{U}^S(i) + \hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i) + \hat{P}^S(i). \end{aligned} \quad (3.102)$$

En esta expresión aparece el *operador de interacción local* $\hat{V}_{\text{loc}}^S(i) = \hat{U}^S(i) + \hat{J}^S(i)$, única contribución que actúa sobre los núcleos en la Ec. 3.98. También se emplea el *potencial efectivo* $\hat{V}_{\text{eff}}^S(i) = \hat{V}_{\text{loc}}^S(i) - \hat{K}^S(i)$, que contiene la contribución de cambio y cuya denominación proviene de las metodologías que utilizan potenciales modelo *ab initio*.

Antes de continuar con el desarrollo de esta Sección es interesante realizar algunas comparaciones entre las ecuaciones que hemos obtenido en los párrafos precedentes y otras que han ido apareciendo en el transcurso de este Capítulo. En primer lugar, la Ec. 3.98 sólo difiere de la Ec. 3.17 en la energía de interacción del núcleo del grupo con el resto de grupos, $-Z_R \sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R)$. En segundo lugar, la Ec. 3.99 es formalmente idéntica a la Ec. 3.40, donde la única diferencia aparece en la expresión para el operador monoeléctrico efectivo, Ec. 3.100. A su vez, este operador es semejante al de la Ec. 3.73, salvo que aquí se incluyen los operadores de atracción nuclear con todos los núcleos del sistema.

Para concluir esta sección, es importante observar que los operadores de Fock del grupo se pueden reescribir como

$$\begin{aligned} \hat{F}^R &= \hat{h}_{\text{eff}}^R + \hat{J}^R - \hat{K}^R \\ &= \hat{T} + \hat{U}^R + \hat{J}^R - \hat{K}^R + \sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{int}}^S. \end{aligned} \quad (3.103)$$

Este operador es análogo al presentado anteriormente en la Ec. 3.70, salvo en que el hamiltoniano monoeléctrico efectivo que debe incluirse es el definido

mediante la Ec. 3.100. Además, sólo se diferencia de los fockianos de los iones en el vacío por la inclusión de los operadores de interacción con el resto de iones del sistema.

3.2.3. La hipótesis de convergencia y la resolución espectral monocéntrica truncada para el operador de cambio

Una vez descritas las ecuaciones fundamentales del método gPI y analizada su íntima relación con las proporcionadas por la TSE, es necesario analizar dos aproximaciones importantes, cuyo uso simplifica enormemente la codificación computacional de este método.

En primer lugar, comenzaremos discutiendo la hipótesis de convergencia, mencionada anteriormente en la Subsección 3.1.2, y cuyo uso determina críticamente la forma final que presentan los operadores de proyección. De hecho, si no se hiciera uso de dicha hipótesis el problema de la TSE para funciones de grupo monodeterminantales sería estrictamente equivalente al de Hartree–Fock, requiriéndose en el caso general la evaluación de integrales bielectrónicas de hasta cuatro centros entre las funciones del grupo en estudio y el resto de grupos congelados. Sin embargo, si se escogen como funciones de prueba iniciales para los grupos las funciones atómicas *in vacuo*, las integrales a evaluar serán productos de integrales de solapamiento bicéntricas, mucho más sencillas de calcular. Además, dado que las soluciones finales de los sistemas en estudio no difieren apreciablemente de las funciones de prueba que se utilizan para alimentar el proceso iterativo, ésta no es una aproximación de consecuencias graves y el procedimiento converge usualmente.

A continuación, vamos a analizar la aproximación utilizada para el operador de cambio grupal, Ec. 3.72, ya que el uso del operador de cambio exacto exige la evaluación de un número ingente de integrales bicéntricas de cambio, únicamente evaluables tras considerable esfuerzo computacional.¹¹ Supongamos un conjunto completo de funciones de base $|\varphi_k\rangle$ que, en principio, no es ortogonal. El desarrollo espectral del operador unidad en términos de esta base vendrá dado por:

$$\hat{1} = \sum_{k,k'} |\varphi_k\rangle S_{kk'}^{-1} \langle \varphi_{k'}|, \quad (3.104)$$

donde \mathbf{S} es la matriz de solapamiento de la base. Dadas las propiedades del

¹¹De hecho, la implementación del operador exacto transformaría el algoritmo para el método gPI en impracticable.

operador unidad, es inmediato comprobar las identidades

$$\hat{K}^S = \hat{1}\hat{K}^S\hat{1} = \sum_{j,j',k,k'} |\varphi_j\rangle S_{jj'}^{-1} \langle \varphi_{j'} | \hat{K}^S | \varphi_{k'} \rangle S_{k'k}^{-1} \langle \varphi_k |. \quad (3.105)$$

A continuación, definimos la matriz \mathbf{K}^S como la representación del operador de cambio grupal en la base completa de funciones:

$$K_{jk}^S = \langle \varphi_j | \hat{K}^S | \varphi_k \rangle = \sum_{i=1}^{N_S} \langle \varphi_j(1) \psi_i^S(2) | r_{12}^{-1} | \psi_i^S(1) \varphi_k(2) \rangle, \quad (3.106)$$

donde ψ^S sigue la notación utilizada hasta el momento y representa a los espinorbitales ocupados del grupo S . A su vez, definimos la matriz \mathbf{A}^S como

$$\mathbf{A}^S = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{K}^S \mathbf{S}^{-1}. \quad (3.107)$$

A partir de la Ec. 3.105 y la matriz \mathbf{A}^S obtenemos la expresión exacta

$$\hat{K}^S = \sum_{j,k} |\varphi_j\rangle A_{jk}^S \langle \varphi_k|. \quad (3.108)$$

La aproximación empleada en el método gPI consiste en utilizar bases monocéntricas truncadas (o finitas) para los grupos, expresando el operador de cambio de un grupo como una *resolución espectral monocéntrica truncada*. En este caso, la matriz \mathbf{K}^S , Ec. 3.106, será la de cambio del grupo S desarrollada en su propia base, así como la matriz de solapamiento de la base coincidirá con la matriz de solapamiento del grupo. Por tanto, las integrales resultantes a evaluar en el algoritmo de gPI para este operador serán solapamientos bicéntricos entre las funciones de base de los distintos grupos.

Aunque en la referencia [165] se halla exhaustivamente tratada la validez de esta aproximación, merece la pena resaltar una de sus facetas más significativas. Si relajamos la condición que impone que la base sea completa, entonces sólo subtenderá un subespacio vectorial que podemos denotar por \mathcal{B} , mientras que por $\hat{1}_{\mathcal{B}}$ podemos denotar al operador unidad asociado a dicho subespacio. Las identidades de la Ec. 3.105 dejan de ser exactas para este operador unidad, de tal manera que los elementos de matriz generales del operador de cambio grupal se describen mediante la relación aproximada:

$$\langle \alpha | \hat{K}^S | \beta \rangle \approx \langle \alpha | \hat{1}_{\mathcal{B}} \hat{K}^S \hat{1}_{\mathcal{B}} | \beta \rangle. \quad (3.109)$$

Haciendo uso de la hermiticidad del operador de cambio y del operador unidad, los elementos de matriz anteriores pueden describirse en términos del operador exacto de cambio grupal actuando sobre funciones modificadas:

$$\langle \alpha | \hat{1}_{\mathcal{B}} \hat{K}^S \hat{1}_{\mathcal{B}} | \beta \rangle = \langle \alpha_{\mathcal{B}} | \hat{K}^S | \beta_{\mathcal{B}} \rangle, \quad (3.110)$$

donde $|\alpha_{\mathcal{B}}\rangle$ y $|\beta_{\mathcal{B}}\rangle$ son las proyecciones de $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ en el subespacio \mathcal{B}

$$|\alpha_{\mathcal{B}}\rangle = \hat{1}_{\mathcal{B}}|\alpha\rangle, \quad (3.111)$$

$$|\beta_{\mathcal{B}}\rangle = \hat{1}_{\mathcal{B}}|\beta\rangle. \quad (3.112)$$

Es evidente que los elementos de matriz aproximados para el operador de cambio se desviarán progresivamente de los elementos de matriz exactos a medida que las funciones proyectadas incrementan su diferencia con las originales. Y, aún más importante, podemos asociar estas desviaciones con las sufridas en las energías obtenidas mediante esta aproximación.

Antes de concluir esta Subsección merece la pena considerar algunas cuestiones adicionales sobre el operador de cambio aproximado mediante la resolución espectral. A priori, esta aproximación es básicamente computacional y, por tanto, no debería introducir errores conceptuales en los cálculos. Sin embargo, los resultados obtenidos con el operador aproximado y los proporcionados por el operador exacto difieren sustancialmente en ciertas circunstancias. Martín Pendás *et al.* [165] comprobaron que los resultados de la aproximación en cristales de gases nobles estaban más próximos a los resultados experimentales que los obtenidos con el operador exacto, ya que el operador aproximado era capaz de predecir estados enlazantes. Dado que el enlace en estos compuestos se debe exclusivamente a interacciones de dispersión, se propuso que el desarrollo espectral truncado tiene en cuenta, de algún modo, efectos de correlación intergrupar. En verdad, este es uno de los puntos oscuros del método gPI, en el que no se conoce realmente el rango de validez de la aproximación, ni la causa de la aparente inclusión de la correlación intergrupar.

3.2.4. Funciones de base adaptadas a la simetría

Las funciones de base del método gPI vienen determinadas mediante *orbitales radiales tipo Slater* (STO), $\chi_{pl}(r)$, multiplicados por *armónicos esféricos reales*, $S_{lm}(\hat{r})$, centrados en el correspondiente ion R :

$$\varphi_{plm}^R(\vec{r}) = \chi_{pl}^R(r) S_{lm}(\hat{r}), \quad (3.113)$$

donde se ha empleado la notación $\hat{r} = (\theta, \phi)$. En lo que sigue, omitiremos el superíndice del centro al que pertenecen las funciones siempre que se considere oportuno y no exista ambigüedad. Los STO vienen descritos mediante:

$$\chi_{pl}(r) = N_{pl} r^{n_{pl}-1} e^{-\zeta_{pl} r}, \quad (3.114)$$

donde la constante de normalización presenta la expresión

$$N_{pl} = \frac{(2\zeta_{pl})^{n_{pl}+1/2}}{\sqrt{(2n_{pl})!}}. \quad (3.115)$$

Un STO está determinado por dos números: el número natural n_{pl} , al que se denomina *número cuántico principal*, y el número real ζ_{pl} , al que se denomina *exponente orbital*. Como se puede comprobar a partir de los índices, cada función de base distinta (p) de cada momento angular (l) para cada ion tiene un par $n - \zeta$ distinto, aunque en general los iones equivalentes comparten un mismo conjunto de funciones de base, cada una centrada en su correspondiente núcleo. La base de STO es arbitraria, aunque suelen utilizarse las bases multi- ξ de Clementi y Roetti [166], de calidad cercana al límite Hartree-Fock en cálculos atómicos. Los armónicos esféricos reales, por su parte, han sido descritos en el Capítulo 2.

En la determinación mecanocuántica de la estructura electrónica es fundamental el uso de la simetría. En el caso que nos ocupa, el método gPI, la simetría espacial del cristal, suponiendo sistemas cristalinos o defectos, se utiliza únicamente para reducir el problema a un conjunto de átomos o iones no equivalentes por simetría. Sin embargo, es mucho más interesante la simetría puntual del entorno de cada ion, ya que puede emplearse para simplificar las integrales y reducir el tamaño de las matrices involucradas en el proceso SCF.

Sea \hat{R} una operación de simetría del grupo \mathcal{G} , compuesto por las operaciones de simetría que dejan inalterado al ion considerado.¹² Si operamos con \hat{R} sobre las funciones de base, Ec. 3.113, obtenemos

$$\hat{R}\varphi_{plm}(\vec{r}) = \chi_{pl}(r)\hat{R}S_{lm}(\hat{r}), \quad (3.116)$$

dado que las operaciones de simetría puntual no modifican las distancias al origen. Por tanto, sólo debemos de preocuparnos del efecto que dichos operadores producen al ser aplicados sobre los armónicos esféricos reales. Como se discutió en el Capítulo 2, se cumple que¹³

$$\hat{R}|S_{lm}\rangle = \sum_{m'=-l}^l \Delta_{m'm}^l(\hat{R})|S_{lm'}\rangle, \quad (3.117)$$

es decir, los armónicos esféricos reales de orden l forman una base o conjunto completo de vectores y la acción de la operación de simetría transforma un vector cualquiera de la base en otro vector perteneciente al mismo espacio vectorial y expresable, por tanto, como combinación lineal de los vectores de la base.

¹²En el caso de un cristal ideal, la simetría local de un ion no deja de ser un subgrupo del grupo puntual isomorfo al grupo factor. En el caso de un clúster, la simetría local de un ion es un subgrupo del grupo puntual de simetría.

¹³La Ec. 3.117 es idéntica a la Ec. 2.81, presentada en la Subsección 2.2.1.

Si definimos el vector fila,

$$|\mathbf{S}_l\rangle = (|S_{l-l}\rangle \dots |S_{l_0}\rangle \dots |S_{ll}\rangle), \quad (3.118)$$

y la matriz $\Delta^l(\hat{R})$,¹⁴ de dimensión $(2l+1) \times (2l+1)$, podemos escribir la Ec. 3.117 en forma matricial:

$$\hat{R}|\mathbf{S}_l\rangle = |\mathbf{S}_l\rangle \Delta^l(\hat{R}). \quad (3.119)$$

La matriz $\Delta^l(\hat{R})$ representa a la operación \hat{R} en la base compuesta por los armónicos esféricos reales de orden l y se puede probar que se trata de una matriz ortogonal,

$$\left[\Delta^l(\hat{R}) \right]^t \Delta^l(\hat{R}) = \Delta^l(\hat{R}) \left[\Delta^l(\hat{R}) \right]^t = \mathbf{I}, \quad (3.120)$$

donde $\left[\Delta^l(\hat{R}) \right]^t$ es la matriz transpuesta de $\Delta^l(\hat{R})$.

Para que las matrices $\Delta^l(\hat{R})$ de todas las operaciones del grupo \mathcal{G} constituyan una representación del grupo debe cumplirse que el producto de dos matrices cualesquiera debe dar un resultado equivalente al producto de sus respectivas operaciones. Es decir,

$$\forall \hat{R}, \hat{S} \in \mathcal{G} \quad \hat{R}\hat{S} = \hat{T} \Rightarrow \Delta^l(\hat{R})\Delta^l(\hat{S}) = \Delta^l(\hat{T}). \quad (3.121)$$

Esta condición asegura que el conjunto de matrices constituye un grupo que presenta la misma tabla de Cayley (o de multiplicar) que el grupo de operaciones de simetría. Su demostración es inmediata:

$$\begin{aligned} \hat{T}|\mathbf{S}_l\rangle &= \hat{R}\hat{S}|\mathbf{S}_l\rangle = \hat{R}|\mathbf{S}_l\rangle \Delta^l(\hat{S}) \\ &= |\mathbf{S}_l\rangle \Delta^l(\hat{R}) \Delta^l(\hat{S}) = |\mathbf{S}_l\rangle \Delta^l(\hat{T}), \end{aligned} \quad (3.122)$$

donde hemos hecho uso repetidamente de la Ec. 3.119. Por tanto, el conjunto de matrices $\Omega^{(\Delta)} = \{\Delta^l(\hat{A}), \dots, \Delta^l(\hat{R}), \dots\}$ constituye una representación de dimensión $(2l+1)$ del grupo \mathcal{G} . Es importante notar que un grupo admite infinitas representaciones diferentes y que su dimensión puede tomar un valor casi arbitrario. Sin embargo, el número de matrices en una representación toma un valor fijo $n_{\mathcal{G}}$, que denominamos orden del grupo.

Como hemos enunciado, un grupo \mathcal{G} admite infinitas representaciones matriciales de diferentes dimensiones. No obstante, podemos poner orden en este infinito valiéndonos de dos importantes conceptos: la equivalencia de representaciones y la reducción de una representación.

¹⁴La matriz $\Delta^l(\hat{R})$ se definió previamente en la Subsección 2.2.1.

Dos representaciones $\Omega^{(\Delta)}$ y $\Omega^{(\Pi)}$ se dicen equivalentes si tienen la misma dimensión $(2l+1)$ y existe una matriz no singular \mathbf{U} que convierte cada matriz de $\Omega^{(\Delta)}$ en la correspondiente matriz de $\Omega^{(\Pi)}$ mediante una transformación de semejanza,

$$\forall \hat{R} \in \mathcal{G} \quad \mathbf{\Pi}^l(\hat{R}) = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{\Delta}^l(\hat{R}) \mathbf{U}. \quad (3.123)$$

La transformación de semejanza tiene una gran importancia en la teoría de grupos debido a que mantiene invariables varias propiedades destacadas de las matrices. Concretamente, dos matrices equivalentes a través de una transformación de semejanza presentan la misma dimensión, el mismo rango, los mismos valores propios y la misma traza o carácter. Adicionalmente, el paso de una representación a otra equivalente se puede entender como un cambio de base en el espacio vectorial de los armónicos esféricos reales de orden l que origina la representación del grupo. Para verlo partiremos de la relación fundamental que define las representaciones $\Omega^{(\Delta)}$ y $\Omega^{(\Pi)}$ (Ec. 3.119):

$$\hat{R}|\mathbf{S}_l\rangle = |\mathbf{S}_l\rangle \mathbf{\Delta}^l(\hat{R}), \quad (3.124)$$

$$\hat{R}|\boldsymbol{\sigma}_l\rangle = |\boldsymbol{\sigma}_l\rangle \mathbf{\Pi}^l(\hat{R}), \quad (3.125)$$

donde $|\mathbf{S}_l\rangle$ ha sido definido con anterioridad en la Ec. 3.118 y $|\boldsymbol{\sigma}_l\rangle$ es el vector fila de la base de $(2l+1)$ elementos de la representación $\Omega^{(\Pi)}$. Si utilizamos la Ec. 3.123 en la Ec. 3.125 podemos escribir:

$$\hat{R}|\boldsymbol{\sigma}_l\rangle = |\boldsymbol{\sigma}_l\rangle \mathbf{U}^{-1} \mathbf{\Delta}^l(\hat{R}) \mathbf{U}, \quad (3.126)$$

y multiplicando los dos miembros de la ecuación por \mathbf{U}^{-1} desde la derecha,

$$\hat{R}|\boldsymbol{\sigma}_l\rangle \mathbf{U}^{-1} = |\boldsymbol{\sigma}_l\rangle \mathbf{U}^{-1} \mathbf{\Delta}^l(\hat{R}). \quad (3.127)$$

Si comparamos esta ecuación con la Ec. 3.124 comprobamos que,

$$|\mathbf{S}_l\rangle = |\boldsymbol{\sigma}_l\rangle \mathbf{U}^{-1} \Rightarrow |\boldsymbol{\sigma}_l\rangle = |\mathbf{S}_l\rangle \mathbf{U}. \quad (3.128)$$

Una transformación sumamente útil ocurre cuando podemos encontrar un cambio de base que simplifica simultáneamente todas y cada una de las matrices de una representación del grupo convirtiéndolas en una forma diagonal bloqueada equivalente. Es decir, cuando existe la matriz \mathbf{U} no singular tal que

$$\forall \hat{R} \in \mathcal{G} \quad \mathbf{U}^{-1} \mathbf{\Delta}^l(\hat{R}) \mathbf{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}^l(\hat{R}) & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B}^l(\hat{R}) & \dots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{C}^l(\hat{R}) \end{pmatrix}, \quad (3.129)$$

donde $\mathbf{A}^l(\hat{R}), \mathbf{B}^l(\hat{R}), \dots, \mathbf{C}^l(\hat{R})$ son matrices $n_a \times n_a, n_b \times n_b, \dots, n_c \times n_c$, respectivamente, siendo $0 \leq n_a, n_b, \dots, n_c \leq 2l + 1$ y $n_a + n_b + \dots + n_c = 2l + 1$. Cuando existe la transformación indicada por la Ec. 3.129 decimos que la representación $\Omega^{(\Delta)}$ se reduce mediante la transformación de semejanza a la suma directa de las representaciones $\Omega^{(A)}, \Omega^{(B)}, \dots, \Omega^{(C)}$ y lo representamos como,

$$\Omega^{(\Delta)} = \Omega^{(A)} \oplus \Omega^{(B)} \oplus \dots \oplus \Omega^{(C)}. \quad (3.130)$$

Como resultado inmediato del concepto de reducción decimos que $\Omega^{(F)}$ es una *representación irreducible*—abreviadamente *irrep*—si no existe una matriz \mathbf{U} capaz de convertir mediante una transformación de semejanza todas las matrices de $\Omega^{(F)}$ a una forma bloqueada idéntica. La enorme ventaja de examinar las *irreps* de un grupo es que: (a) un grupo finito sólo tiene un pequeño número de irreps no equivalentes entre sí; (b) cada irrep no equivalente se distingue porque la lista de sus caracteres para todas las operaciones del grupo es única; (c) en consecuencia, cada grupo se distingue por tener una tabla de caracteres particular.

Recordemos que nuestra representación matricial del grupo \mathcal{G} parte de la base de los armónicos esféricos reales de orden l del espacio vectorial sobre el que actúan las operaciones de simetría. Es particularmente importante para muchas aplicaciones disponer de la base particular que da lugar a las *irreps* del grupo y que denominaremos como bases propias.¹⁵ Decimos que un vector $|\sigma_l^{\Gamma\mu,k}\rangle$ pertenece a o transforma como la subespecie μ -ésima de la *irrep* Γ si:

$$\hat{R}|\sigma_l^{\Gamma\mu,k}\rangle = \sum_{\mu'=1}^{n_\Gamma} |\sigma_l^{\Gamma\mu',k}\rangle D_{\mu'\mu}^\Gamma(\hat{R}), \quad (3.131)$$

para todas las operaciones de simetría \hat{R} del grupo \mathcal{G} . El conjunto de n_Γ vectores $\{\sigma_l^{\Gamma 1,k}, \sigma_l^{\Gamma 2,k}, \dots, \sigma_l^{\Gamma n_\Gamma,k}\}$, donde n_Γ denota el número de subespecies de la *irrep*, que satisfacen la ecuación anterior forman una base propia de la *irrep* Γ . Asimismo, a cada uno de estos vectores se les denomina vectores propios de la *irrep* Γ o, equivalentemente, *funciones adaptadas a la simetría*. En otras palabras, un vector forma parte de la base propia de Γ si la acción de cualquier operación de simetría transforma al vector en una combinación lineal de los vectores de la misma base y los coeficientes de esta combinación son los elementos de las matrices de la representación irreducible, $D_{\mu'\mu}^\Gamma(\hat{R})$. Es trivial observar que si el vector $|\sigma_l^{\Gamma\mu,k}\rangle$ satisface la Ec. 3.131 también lo hará cualquier múltiplo $\lambda|\sigma_l^{\Gamma\mu,k}\rangle$, donde λ es un número arbitrario. Esto nos permite elegir siempre vectores normalizados para componer la base propia.

¹⁵En el caso de los armónicos esféricos reales, estas bases pueden encontrarse descritas en las tablas de caracteres de los diversos grupos, lo que simplifica enormemente su obtención.

Analicemos en detalle las funciones adaptadas a la simetría obtenidas a partir de la base de armónicos esféricos reales de orden l y la notación empleada para las mismas. Como ya hemos discutido, las funciones adaptadas a la simetría se obtienen mediante cambios de base en el espacio vectorial de dimensión $2l + 1$ o en subespacios de éste compatibles con el grupo \mathcal{G} . Estos subespacios surgen del proceso de bloquear las matrices $\Delta^l(\hat{R})$ y derivadas mediante transformaciones de semejanza que reducen la representación $\Omega^{(\Delta)}$ a la suma directa de ciertas *irreps* del grupo. Por tanto, estas funciones adaptadas a la simetría pueden escribirse como

$$|\sigma_l^{\Gamma\mu,k}\rangle = \sum_m u_{lm}^{\Gamma\mu,k} |S_{lm}\rangle, \quad (3.132)$$

donde $u_{lm}^{\Gamma\mu,k}$ son los *coeficientes de simetría* y la suma sobre el número cuántico azimutal m puede recorrer todos o parte de los miembros de la base de los armónicos esféricos de orden l , según existan o no subespacios vectoriales compatibles con el grupo \mathcal{G} . A su vez, la etiqueta k es un índice que recorre distintas funciones de simetría que, proviniendo de la misma base de armónicos esféricos, contribuyen a unas Γ y μ comunes. En otras palabras, para una misma *irrep* Γ pueden construirse, en algunas ocasiones, diferentes bases propias equivalentes, aunque independientes entre sí, partiendo de la misma base de los armónicos esféricos de orden l . Esto sucederá con seguridad cuando en la suma directa de la representación reducible $\Omega^{(\Delta)}$ de los armónicos esféricos reales de orden l aparezca repetida más de una vez la representación de la *irrep* considerada. Por tanto, el índice k se introduce para etiquetar las funciones adaptadas a la simetría que componen estas bases propias equivalentes de la *irrep* Γ . Es claro que nuestras funciones adaptadas a la simetría, $\sigma_l^{\Gamma\mu,k}(\hat{r})$, obtenidas mediante la Ec. 3.132, son funciones que dependen de las coordenadas angulares y, por tanto, en este contexto nos referiremos a ellas como *funciones angulares de simetría*.¹⁶

Uno de los resultados más interesantes de la teoría de grupos es que si $|\sigma_l^{\Gamma\mu,k}\rangle$ y $|\sigma_l^{\Gamma'\mu',k'}\rangle$ son dos vectores propios que pertenecen a dos irreps diferentes, estos vectores son ortogonales:

$$\langle \sigma_l^{\Gamma\mu,k} | \sigma_l^{\Gamma'\mu',k'} \rangle = \delta_{\Gamma\Gamma'} C. \quad (3.133)$$

La demostración es trivial:

$$\langle \sigma_l^{\Gamma\mu,k} | \sigma_l^{\Gamma'\mu',k'} \rangle = \langle \sigma_l^{\Gamma\mu,k} | \hat{R}^{-1} \hat{R} | \sigma_l^{\Gamma'\mu',k'} \rangle$$

¹⁶En general, los elementos $D_{\mu'\mu}^{\Gamma}(\hat{R})$ de las matrices de las representaciones irreducibles pueden no ser reales. En este caso, siempre tendremos pares de irreps monodimensionales, tal que los caracteres de una son los complejos conjugados de la otra. Cuando esto sucede, emplearemos la suma de ambas irreps para obtener una representación reducible bidimensional con caracteres reales.

$$\begin{aligned}
&= \langle \hat{R}\sigma_l^{\Gamma\mu,k} | \hat{R}\sigma_l^{\Gamma'\mu',k'} \rangle \\
&= \sum_{\nu=1}^{n_\Gamma} \sum_{\nu'=1}^{n_{\Gamma'}} D_{\nu\mu}^{\Gamma*}(\hat{R}) D_{\nu'\mu'}^\Gamma(\hat{R}) \langle \sigma_l^{\Gamma\nu,k} | \sigma_l^{\Gamma'\nu',k'} \rangle, \quad (3.134)
\end{aligned}$$

donde hemos utilizado la relación $\hat{R}^{-1} = \hat{R}^+$ y la Ec. 3.131. Si ahora promediamos sobre todas las operaciones de simetría del grupo \mathcal{G} y utilizamos el *teorema de gran ortogonalidad*, obtenemos:

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_l^{\Gamma\mu,k} | \sigma_l^{\Gamma'\mu',k'} \rangle &= \frac{1}{n_{\mathcal{G}}} \sum_{\hat{R} \in \mathcal{G}} \langle \sigma_l^{\Gamma\mu,k} | \hat{R}^{-1} \hat{R} | \sigma_l^{\Gamma'\mu',k'} \rangle \\
&= \frac{1}{n_{\mathcal{G}}} \sum_{\nu=1}^{n_\Gamma} \sum_{\nu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left\{ \sum_{\hat{R} \in \mathcal{G}} D_{\nu\mu}^{\Gamma*}(\hat{R}) D_{\nu'\mu'}^\Gamma(\hat{R}) \right\} \langle \sigma_l^{\Gamma\nu,k} | \sigma_l^{\Gamma'\nu',k'} \rangle \\
&= \frac{1}{n_{\mathcal{G}}} \sum_{\nu=1}^{n_\Gamma} \sum_{\nu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left(\frac{n_{\mathcal{G}}}{n_\Gamma} \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{\mu\mu'} \right) \langle \sigma_l^{\Gamma\nu,k} | \sigma_l^{\Gamma'\nu',k'} \rangle \\
&= \frac{1}{n_\Gamma} \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\mu\mu'} \sum_{\nu=1}^{n_\Gamma} \langle \sigma_l^{\Gamma\nu,k} | \sigma_l^{\Gamma\nu,k'} \rangle, \quad (3.135)
\end{aligned}$$

quedando demostrado que los vectores propios de diferentes *irreps* son ortogonales. Sin embargo, no hemos impuesto ninguna restricción sobre los índices k y k' . Podemos exigir, por conveniencia, que las funciones angulares de simetría cumplan

$$\langle \sigma_l^{\Gamma\nu,k} | \sigma_l^{\Gamma\nu,k'} \rangle = \delta_{kk'}, \quad (3.136)$$

con lo que la Ec. 3.135 toma la forma particular

$$\langle \sigma_l^{\Gamma\mu,k} | \sigma_l^{\Gamma'\mu',k'} \rangle = \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{kk'}. \quad (3.137)$$

Analicemos, por último, un grado de libertad que hemos fijado al suponer que ambas funciones angulares de simetría se construyen a partir de la misma base de armónicos esféricos de orden l . Supongamos, por contra, que provienen de bases de órdenes diferentes l y l' . Es inmediato comprobar a partir de la Ec. 3.132, donde dichas funciones se expresan como combinación lineal de armónicos esféricos reales, y de la ortonormalidad de los armónicos esféricos, que la Ec. 3.137 puede generalizarse a la expresión final:

$$\langle \sigma_l^{\Gamma\mu,k} | \sigma_{l'}^{\Gamma'\mu',k'} \rangle = \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{kk'} \delta_{ll'}. \quad (3.138)$$

La obtención de las funciones angulares de simetría equivale a la obtención de los coeficientes de simetría. Aunque se pueden diseñar algoritmos [18],

implementables computacionalmente, capaces de determinar estos coeficientes, su obtención a partir de las tablas de caracteres de los grupos puntuales de simetría no deja de ser extremadamente sencilla.¹⁷

Sea un ion S_1 que se utiliza como representante del conjunto $\{S_i\}$ de iones equivalentes por simetría.¹⁸ En general, todos los iones equivalentes pueden obtenerse mediante traslaciones y rotaciones de su representante.¹⁹ Si un ion se relaciona con su representante únicamente mediante una traslación, entonces los sistemas locales de ambos átomos presentan la misma orientación. Sin embargo, si un ion se relaciona con su representante mediante una rotación, entonces los sistemas locales presentan diferentes orientaciones. Sea \hat{R}_i la rotación, propia o impropia, que relaciona el sistema local de un ion S_i con el de su representante S_1 . Para obtener las funciones angulares de simetría del ion S_i debemos de rotar las funciones angulares del representante:²⁰

$$\sigma_l^{\Gamma\mu,kS_i}(\hat{r}) = \hat{R}_i \sigma_l^{\Gamma\mu,kS_1}(\hat{r}) = \sum_{m=-l}^l u_{lm}^{\Gamma\mu,kS_1} \hat{R}_i S_{lm}(\hat{r}) \quad (3.139)$$

Si tenemos en cuenta la Ec. 3.117 podemos simplificar la ecuación anterior:

$$\sigma_l^{\Gamma\mu,kS_i}(\hat{r}) = \sum_{m'=-l}^l u_{lm'}^{\Gamma\mu,kS_i} S_{lm'}(\hat{r}) \quad (3.140)$$

donde

$$u_{lm'}^{\Gamma\mu,kS_i} = \sum_{m=-l}^l \Delta_{m'm}^l(\hat{R}_i) u_{lm}^{\Gamma\mu,kS_1}. \quad (3.141)$$

Por tanto, podemos concluir que para rotar las funciones angulares de simetría de un representante, y obtener las funciones angulares de uno de sus iones equivalentes, es suficiente modificar los coeficientes de simetría de la manera indicada en la ecuación anterior.

Para finalizar esta Subsección vamos a presentar las *funciones de base adaptadas a la simetría* que se utilizan para describir los orbitales de los iones

¹⁷En la versión actual del programa gPI los coeficientes de simetría son parámetros de entrada que debe determinar el usuario.

¹⁸En el caso de un cristal, el representante es uno de los iones que componen el motivo de la celda unidad y que, por tanto, ocupa posiciones de Wyckoff. En el caso de un clúster, se trata de un ion de la órbita (*orbifold*).

¹⁹Una operación de simetría en un cristal comprende una parte de rotación y otra de traslación. Sin embargo, sistemas finitos, como los clústeres, no presentan simetría traslacional, por lo que los iones equivalentes se obtienen únicamente mediante rotaciones del representante.

²⁰En la notación de los coeficientes de simetría se incluye el ion considerado como superíndice, con el fin de evitar ambigüedades.

en el método gPI. Sin más, estas funciones se pueden formular mediante dos expresiones equivalentes:

$$\lambda_{pl}^{\Gamma\mu,k}(\vec{r}) = \chi_{pl}(r)\sigma_l^{\Gamma\mu,k}(\hat{r}) = \sum_m u_{lm}^{\Gamma\mu,k} \varphi_{plm}(\vec{r}), \quad (3.142)$$

donde el índice p etiqueta los distintos STO de un mismo momento angular l . En la ecuación anterior, la primera igualdad pone de manifiesto que las funciones de base adaptadas a la simetría se obtienen a partir de las funciones angulares de simetría, sin más que multiplicarlas por los STO correspondientes. A su vez, la segunda igualdad, que se obtiene introduciendo la forma explícita de las funciones angulares de simetría, muestra la relación con las funciones de base: las funciones de base adaptadas a la simetría son combinaciones lineales de las funciones de base de partida, donde los coeficientes coinciden con los coeficientes de simetría. Permítasenos en lo que sigue relajar nuestro lenguaje y referirnos a las funciones de base adaptadas a la simetría simplemente como *funciones de simetría* cuando lo consideremos oportuno.

3.2.5. El esquema de SCF de Roothaan y Bagus

En la Subsección anterior hemos analizado las funciones de base adaptadas a la simetría que se utilizan en el método gPI. Para ello, nos servimos de los amplios conocimientos matemáticos que se atesoran sobre teoría de grupos, que nos permitieron obtener importantes conclusiones, como la condición de ortonormalidad entre las funciones angulares de simetría, Ec. 3.138. En esta Subsección volveremos a hacer uso de la teoría de grupos y, en particular, del teorema de Wigner–Eckardt para mostrar cómo el formalismo de Roothaan y Bagus [167], utilizado para iones con simetría esférica en el método *ai*PI, apenas se modifica a causa de la relajación en la simetría que supone el tránsito al método gPI. De hecho, el formalismo para capas cerradas coincidirá plenamente con el original de Roothaan [168], en el que se partía desde un principio de las funciones adaptadas a la simetría para sistemas atómicos o moleculares arbitrarios.

El empleo de funciones adaptadas a la simetría tiene importantes consecuencias simplificadoras en las ecuaciones de Fock. Quizás la más importante sea el cumplimiento del teorema de Wigner–Eckardt, que aplicado al operador de Fock que transforma según la *irrep* totalmente simétrica, permite escribir

$$\langle \Gamma\mu | \hat{F} | \Gamma'\mu' \rangle = \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\mu\mu'} \langle \Gamma | \hat{F} | \Gamma \rangle. \quad (3.143)$$

Así, se puede bloquear la matriz de Fock en función de la simetría, existiendo un bloque para cada subespecie de simetría de cada *irrep*. Pero, además, los

elementos correspondientes a distintas subespecies de una misma *irrep* deben de ser iguales según el teorema, por lo que basta con resolver las ecuaciones de Fock para una de las subespecies de cada *irrep*, ya que el resultado para el resto es idéntico.

Veamos, a continuación, las consecuencias en la forma de los coeficientes orbitales que conlleva el cumplimiento del teorema de Wigner–Eckardt por parte del operador de Fock. Comencemos suponiendo, como es habitual, que factorizamos los espinorbitales en una parte orbital y otra espinorial,

$$\psi_i^R(\vec{x}) = \phi_i^R(\vec{r})w_i(s). \quad (3.144)$$

Omitiremos el superíndice del centro al que pertenecen los orbitales siempre que no haya ambigüedad. Para obtener las ecuaciones de Roothaan, los orbitales deben expresarse, a su vez, como combinación lineal de las funciones de simetría:

$$\phi_i^{\Gamma\mu}(\vec{r}) = \sum_{plk} c_{iplk}^{\Gamma} \lambda_{pl}^{\Gamma\mu,k}(\vec{r}), \quad (3.145)$$

donde los coeficientes orbitales c_{iplk}^{Γ} no dependen de la subespecie de simetría μ , e i es el ordinal que etiqueta al orbital dentro del conjunto de los que pertenecen a la *irrep* Γ .²¹

Estamos en situación de comprobar por qué no es posible, en general, factorizar los orbitales en una parte radial y otra angular. En efecto, si expresamos los orbitales en términos de las funciones angulares de simetría, $\sigma_l^{\Gamma\mu,k}(\hat{r})$, entonces

$$\phi_i^{\Gamma\mu}(\vec{r}) = \sum_{plk} c_{iplk}^{\Gamma} \chi_{pl}(r) \sigma_l^{\Gamma\mu,k}(\hat{r}) = \sum_{lk} R_{ilk}^{\Gamma}(r) \sigma_l^{\Gamma\mu,k}(\hat{r}), \quad (3.146)$$

donde se definen las funciones radiales

$$R_{ilk}^{\Gamma}(r) = \sum_p c_{iplk}^{\Gamma} \chi_{pl}(r). \quad (3.147)$$

En principio, puede haber contribuciones para cada *irrep* de más de un momento angular l y de distintos valores de k . Además, las funciones angulares de simetría son, en general, distintas para cada una de estas contribuciones. Por tanto, no se pueden separar las partes angulares como factor común, tal y como sucedería si nos encontrásemos en el supuesto de simetría esférica del método *aiPI*.

²¹El conjunto de orbitales $\{\phi_i^{\Gamma\mu}\}_{\mu=1,\dots,n_{\Gamma}}$, donde n_{Γ} es el número de subespecies de la *irrep* Γ , son degenerados.

Si bien los índices l (momento angular de las funciones de base adaptadas a la simetría), k (índice de repetición para iguales Γ , μ y l), y p (ordinal del STO radial dentro del conjunto de los que comparten un l dado) clarifican las expresiones de los orbitales, complicarían excesivamente la nomenclatura en las expresiones propias del proceso SCF. Sin embargo, podemos evitarlo incluyendo los índices l y k dentro del p , que pasará a recorrer todas las funciones de una *irrep* dada: los distintos STO existentes para cada valor de l , las funciones de distinto k pero igual l y los diversos momentos angulares, l , que pueden contribuir a una *irrep*. De este modo, la nomenclatura de la Ec. 3.145 toma la forma simplificada:

$$\phi_i^{\Gamma\mu}(\vec{r}) = \sum_p c_{ip}^{\Gamma} \lambda_p^{\Gamma\mu} = \sum_p c_{ip}^{\Gamma} \sum_m u_{l_p m}^{\Gamma\mu, k_p} \varphi_{pl_p m}(\vec{r}), \quad (3.148)$$

donde l_p es el momento angular que corresponde al STO p -ésimo, y k_p el índice de su función $\sigma_{l_p}^{\Gamma\mu, k_p}$ de entre las que transforman según Γ y μ con momento angular l_p . Esto permite definir matrices para los coeficientes orbitales de únicamente dos índices para cada *irrep*: el índice i , que recorre los distintos orbitales de la *irrep*, y el índice p , que recorre todas las funciones de simetría que contribuyen a dicha *irrep*.

Como hemos comentado, la matriz de Fock de un ion R , \mathbf{F}^R , se puede bloquear según las distintas *irreps* que componen su grupo puntual de simetría, siempre y cuando se describa en términos de las funciones de simetría, $\lambda_p^{R, \Gamma\mu}$. Además, también comprobamos que las soluciones del proceso SCF, los coeficientes orbitales, son comunes a todas las subespecies de cada *irrep*, por lo que sólo sería necesario realizar el cálculo para una de ellas. En lugar de esto, emplearemos un método equivalente, que consiste en promediar las integrales sobre las distintas subespecies de cada *irrep*. Por tanto, los elementos del bloque de la matriz de Fock \mathbf{F}^R correspondiente a la *irrep* Γ pueden describirse mediante la expresión

$$(\mathbf{F}^R)_{pq}^{\Gamma} = \frac{1}{n_{\Gamma}} \sum_{\mu=1}^{n_{\Gamma}} \langle \lambda_p^{R, \Gamma\mu} | \hat{F}^R | \lambda_q^{R, \Gamma\mu} \rangle. \quad (3.149)$$

Dado que el operador de Fock es hermítico y hemos escogido funciones de base reales, la matriz de Fock cuyos elementos se corresponden con los de la ecuación anterior es simétrica, es decir, se cumple que

$$(\mathbf{F}^R)_{pq}^{\Gamma} = (\mathbf{F}^R)_{qp}^{\Gamma}. \quad (3.150)$$

Por tanto, se puede definir un vector para la *irrep* Γ que almacene los elementos de la matriz que se sitúan en la diagonal principal y en uno de sus

triángulos, bien sea el inferior o el superior, con un orden estandarizado. Si agrupamos todos estos vectores para las distintas *irreps*, obtendremos el supervector $(\mathbf{F}^R)_{\Gamma pq}$, donde el índice compuesto Γpq recorre las *irreps* (Γ) y, dentro de cada una de ellas, las posibles parejas pq de funciones de simetría.

El formalismo de Roothaan y Bagus admite, como máximo, una capa abierta por simetría. Dentro de este formalismo es necesario diagonalizar dos matrices de Fock, una de capa cerrada

$$\mathbf{F}_C^R = \mathbf{H}^R + \mathcal{P}^R \boldsymbol{\rho}^R + \mathbf{R}_O^R, \quad (3.151)$$

y otra de capa abierta

$$\mathbf{F}_O^R = \mathbf{H}^R + \mathcal{P}^R \boldsymbol{\rho}^R - \mathcal{Q}^R \boldsymbol{\rho}_O^R + \mathbf{R}_C^R, \quad (3.152)$$

donde \mathbf{H}^R es la parte monoeléctronica de la matriz de Fock, \mathcal{P}^R es la matriz de integrales bielectrónicas de capa cerrada, $\boldsymbol{\rho}^R$ es la matriz densidad total, $\boldsymbol{\rho}_O^R$ la de capa abierta, \mathcal{Q}^R la matriz de integrales bielectrónicas correspondientes a interacciones en la capa abierta, \mathbf{R}_O^R la matriz de acoplamiento capa abierta–capa cerrada y \mathbf{R}_C^R la de acoplamiento capa cerrada–capa abierta. Todas ellas han de plantearse alternativamente para los distintos iones, simbolizados por el superíndice R . Para iones de capa cerrada, la única matriz de Fock a diagonalizar se escribe como

$$\mathbf{F}^R = \mathbf{H}^R + \mathcal{P}^R \boldsymbol{\rho}^R, \quad (3.153)$$

donde \mathbf{F}^R es la matriz de Fock que presenta el operador de Fock de la Ec. 3.103 en la base de las funciones de simetría del ion R .

Definamos el supervector para la parte monoeléctronica de la matriz de Fock como

$$(\mathbf{H}^R)_{\Gamma pq} = \frac{1}{n_\Gamma} \sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} | \hat{h}_{\text{eff}}^R | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \rangle, \quad (3.154)$$

donde el hamiltoniano monoeléctronico efectivo viene descrito mediante la Ec. 3.100. La matriz de integrales bielectrónicas puede expresarse como suma de contribuciones,

$$\mathcal{P}^R = \mathcal{J}^R - \frac{1}{2} \mathcal{K}^R. \quad (3.155)$$

Podemos definir la supermatriz $(\mathcal{P}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$, simétrica al intercambio de los índices compuestos Γpq y $\Gamma' rs$. Por lo tanto, sólo necesitamos almacenar los elementos de la diagonal principal y de uno de sus triángulos en un orden estandarizado. De este modo, las supermatrices $(\mathcal{J}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$ y $(\mathcal{K}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$ vendrán dadas por

$$(\mathcal{J}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs} = \frac{1}{n_\Gamma n_{\Gamma'}} \sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \langle \lambda_p^{\Gamma\mu} \lambda_r^{\Gamma'\mu'} | r_{12}^{-1} | \lambda_q^{\Gamma\mu} \lambda_s^{\Gamma'\mu'} \rangle, \quad (3.156)$$

$$\begin{aligned}
(\mathcal{K}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs} &= \frac{1}{2n_\Gamma n_{\Gamma'}} \sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left(\langle \lambda_p^{\Gamma\mu} \lambda_r^{\Gamma'\mu'} | r_{12}^{-1} | \lambda_s^{\Gamma\mu} \lambda_q^{\Gamma'\mu'} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \langle \lambda_p^{\Gamma\mu} \lambda_s^{\Gamma'\mu'} | r_{12}^{-1} | \lambda_r^{\Gamma\mu} \lambda_q^{\Gamma'\mu'} \rangle \right), \tag{3.157}
\end{aligned}$$

donde se ha empleado el convenio $\langle ab | r_{12}^{-1} | cd \rangle = \langle a(1)b(2) | r_{12}^{-1} | c(1)d(2) \rangle$. Finalmente, se define el supervector de la matriz densidad para el ion R como

$$\rho_{\Gamma pq}^R = (2 - \delta_{pq}) \sum_{i \in \Gamma} \mathcal{N}_i^{R, \Gamma} c_{ip}^{R, \Gamma} c_{iq}^{R, \Gamma}, \tag{3.158}$$

donde $\mathcal{N}_i^{R, \Gamma}$ es el número de electrones del ion R que ocupan el orbital i de la simetría Γ .²²

3.2.6. Energía de correlación

El método gPI expuesto hasta el momento es lo que podríamos denominar un gPI–HF. El método Hartree–Fock incorpora correctamente la correlación de intercambio, es decir, correlaciona el movimiento de los electrones con espines paralelos. Sin embargo, el movimiento de los electrones con espines opuestos permanece no correlacionado, lo que se traduce en una probabilidad finita de encontrar dos electrones con espines opuestos en la misma región del espacio. El concepto de *hueco de Fermi* puede inferirse a partir de la correlación de intercambio, describiéndose como la región del espacio, en torno a cada electrón, donde la probabilidad de encontrar a otro electrón con el mismo espín es prácticamente nula.²³ Parece lícito plantearse, adicionalmente, lo que se conoce como *hueco de Coulomb*, análogo al de Fermi para electrones con espines opuestos, con el que se tendría en cuenta la correlación electrónica restante.

Existen muchos métodos empíricos en la literatura para obtener la energía de correlación. En el algoritmo de gPI se ha escogido un modelo semiempírico para esta corrección, el modelo de Coulomb–Hartree–Fock (CHF) propuesto por Clementi [159,164]. Este modelo correlaciona los electrones con espines opuestos introduciendo un hueco de Coulomb en torno a cada electrón e impidiendo que dichos huecos se superpongan. Además, se utilizan los denominados huecos *duros*, es decir, esferas centradas en los respectivos electrones.

Para incorporar estos huecos en el formalismo de Roothaan y Bagus deben modificarse las integrales de Coulomb, descritas mediante la Ec. 3.156.

²² $\mathcal{N}_i^{R, \Gamma} = 2n_\Gamma$ cuando i etiqueta una capa cerrada.

²³No olvidemos que en el método Hartree–Fock hay una probabilidad nula de encontrar dos electrones con espines paralelos en la misma región del espacio.

Como veremos en la Subsección 3.3.1, las integrales de Coulomb pueden obtenerse a partir de integrales radiales monocéntricas entre cuatro STO, $R^l(pl_p, ql_q; rl_r, sl_s)$. Una integral radial monocéntrica entre cuatro STO puede describirse mediante la expresión general

$$\int_0^\infty f(1) \left[\int_0^{r_1} f'(2) dr_2 + \int_{r_1}^\infty f''(2) dr_2 \right] dr_1, \quad (3.159)$$

donde f , f' y f'' son funciones radiales generales que se obtienen a partir de los STO de partida. Notemos cómo la variable de integración r_2 pertenece al intervalo $[0, r_1] \cup [r_1, \infty]$. A continuación, modifiquemos el intervalo de integración de la variable r_2 para obtener la siguiente expresión:

$$\int_0^\infty f(1) \left[\int_0^{r_1-\delta} f'(2) dr_2 + \int_{r_1+\delta}^\infty f''(2) dr_2 \right] dr_1, \quad (3.160)$$

donde el nuevo intervalo de integración para la variable r_2 viene determinado por $[0, r_1 - \delta] \cup [r_1 + \delta, \infty]$. El efecto de reemplazar los límites de integración $r_1 \rightarrow r_1 - \delta$ y $r_1 \rightarrow r_1 + \delta$ introduce una discontinuidad en la integración o, equivalentemente, un hueco *duro* de Coulomb de radio δ centrado en cada electrón.

Los radios de los huecos de Coulomb, $\delta_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$, dependen de los solapamientos *radiales* entre los STO implicados y de dos parámetros semiempíricos, c_1 y c_2 . Las expresiones que los describen son las siguientes:²⁴

$$\begin{aligned} \delta_{\Gamma pq, \Gamma' rs} &= \frac{c_1}{16} \left[\left(\frac{n_{pl_p}}{\zeta_{pl_p}^2} + \frac{n_{ql_q}}{\zeta_{ql_q}^2} \right) S_{pq} + \left(\frac{n_{rl_r}}{\zeta_{rl_r}^2} + \frac{n_{sl_s}}{\zeta_{sl_s}^2} \right) S_{rs} \right] \\ &\quad \times (S_{pr} + S_{ps} + S_{qr} + S_{qs}) \end{aligned} \quad (3.161)$$

cuando $l_p = l_q = l_r = l_s$, y

$$\begin{aligned} \delta_{\Gamma pq, \Gamma' rs} &= \frac{c_1}{24c_2} \left[\left(\frac{n_{pl_p}}{\zeta_{pl_p}^2} + \frac{n_{ql_q}}{\zeta_{ql_q}^2} \right) S_{pq}^2 + \left(\frac{n_{rl_r}}{\zeta_{rl_r}^2} + \frac{n_{sl_s}}{\zeta_{sl_s}^2} \right) S_{rs}^2 \right] \\ &\quad \times (S_{pr}^2 + S_{ps}^2 + S_{qr}^2 + S_{qs}^2) \end{aligned} \quad (3.162)$$

²⁴Estas ecuaciones emplean la notación para los números cuánticos principales y exponentes orbitales introducidos en la definición de los STO, Ec. 3.114. Además, S_{pq} es el solapamiento *radial* de dos STO:

$$S_{pq} = \frac{(n_{pl_p} + n_{ql_q} + 1)!}{[1/2(\zeta_{pl_p} + \zeta_{ql_q})]^{n_{pl_p} + n_{ql_q} + 1}} \left(\frac{\zeta_{pl_p}^{2n_{pl_p} + 1} \zeta_{ql_q}^{2n_{ql_q} + 1}}{(2n_{pl_p} + 1)!(2n_{ql_q} + 1)!} \right)^{1/2}.$$

en caso contrario. Los parámetros c_1 y c_2 se determinan de modo que se reproduzcan las energías de correlación empíricas de los átomos de He y Ne.

Desde el punto de vista del método gPI, el modelo Coulomb–Hartree–Fock tiene muchas propiedades interesantes como son: (a) es computacionalmente muy barato; (b) resulta sencillo integrarlo en el formalismo de Roothaan y Bagus; (c) es un modelo extensivo, la corrección se aplica directamente sobre términos energéticos separados en contribuciones grupales; (d) reproduce con bastante precisión (más del 90 %) las energías de correlación empíricas de los átomos en sus estados fundamentales; y (e) depende únicamente de la densidad radial de cada ion.

El modelo CHF ha sido implementado por dos vías alternativas dentro del método gPI. En primer lugar, el que se ha denominado como modelo CHF no relajado (*unrelaxed*), gPI–uCHF, de tipo perturbativo y que no modifica las funciones de onda. Consiste en calcular a *posteriori* la energía de correlación, utilizando las funciones gPI–HF autoconsistentes obtenidas previamente. En segundo lugar, el que se ha denominado como modelo CHF relajado, gPI–rCHF. Consiste en introducir el hueco de Coulomb en las integrales del mismo nombre, construyendo matrices de Fock que contienen explícitamente la correlación electrónica. Las funciones gPI autoconsistentes serán diferentes a las Hartree–Fock y pueden entenderse como óptimas para el fockiano correlacionado. En general, los resultados obtenidos por ambas vías son similares. Sin embargo, desde un punto de vista puramente conceptual, no está garantizada la conservación de la estructura formal de las ecuaciones del método gPI cuando se modifican sus operadores. Por esta razón, en nuestro grupo suele emplearse con mayor asiduidad el modelo gPI–uCHF.

3.2.7. Magnitudes energéticas

En esta Subsección examinaremos la partición energética de la TSE, adaptada al método gPI. Además, dicho método nos permitirá ahondar aún más en esta partición, tal y como veremos en lo que sigue.

Como paso previo, vamos a definir el hamiltoniano efectivo del grupo R , Ec. 3.99, de la forma alternativa:

$$\hat{H}_{\text{eff}}^R = \hat{H}_{\text{net}}^R + \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{int}}^S(i), \quad (3.163)$$

donde el operador de interacción \hat{V}_{int}^S se ha definido en la Ec. 3.102 y el hamiltoniano neto del grupo R es equivalente al que tendría el ion aislado en

el vacío,

$$\hat{H}_{\text{net}}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \left(\hat{T}(i) + \hat{U}^R(i) \right) + \sum_{i<j}^{N_R} r_{ij}^{-1}. \quad (3.164)$$

A partir de la Ecs. 3.163 y 3.164 es inmediato comprobar que la energía efectiva del grupo R , Ec. 3.98, puede escribirse como

$$\begin{aligned} E_{\text{eff}}^R &= \langle \Phi_r^R | \hat{H}_{\text{net}}^R | \Phi_r^R \rangle + \sum_{S \neq R} \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{V}_{\text{int}}^S | \psi_i^R \rangle \\ &\quad - Z^R \sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R), \end{aligned} \quad (3.165)$$

Asimismo, la energía del sistema, Ec. 3.97, también puede escribirse como

$$\begin{aligned} E &= \sum_R \langle \Phi_r^R | \hat{H}_{\text{net}}^R | \Phi_r^R \rangle + \frac{1}{2} \sum_R \sum_{S \neq R} \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{V}_{\text{int}}^S | \psi_i^R \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_R Z^R \sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R). \end{aligned} \quad (3.166)$$

Para simplificar la Ec. 3.166, podemos definir la *energía de interacción* del sistema como suma de las energías de interacción entre el grupo deseado y el resto de grupos:

$$E_{\text{int}} = \sum_R E_{\text{int}}^R = \sum_R \sum_{S \neq R} E_{\text{int}}^{RS}, \quad (3.167)$$

donde²⁵

$$\begin{aligned} E_{\text{int}}^{RS} &= \langle \Phi_r^R | \hat{V}_{\text{int}}^S | \Phi_r^R \rangle - Z^R \hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R) \\ &= \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{V}_{\text{int}}^S | \psi_i^R \rangle - Z^R \hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R). \end{aligned} \quad (3.168)$$

Además, definimos la *energía neta* del grupo R como:

$$E_{\text{net}}^R = \langle \Phi_r^R | \hat{H}_{\text{net}}^R | \Phi_r^R \rangle = \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | (\hat{T} - \hat{U}^R) | \psi_i^R \rangle + \sum_{i<j}^{N_R} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (3.169)$$

²⁵Debe notarse que existe una asimetría en la energía de interacción, $E_{\text{int}}^{RS} \neq E_{\text{int}}^{SR}$, que se debe únicamente a la asimetría que presentan los operadores de cambio y proyección.

Como resultado, la energía total del sistema puede escribirse como:

$$E = \sum_R E_{\text{net}}^R + \frac{1}{2} \sum_R \sum_{S \neq R} E_{\text{int}}^{RS}, \quad (3.170)$$

mientras que la energía efectiva del grupo R contendrá únicamente las contribuciones en que se encuentra involucrado,

$$E_{\text{eff}}^R = E_{\text{net}}^R + \sum_{S \neq R} E_{\text{int}}^{RS}. \quad (3.171)$$

La Ec. 3.170, que describe la energía total del sistema, puede reescribirse en forma extensiva sin más que definir la *energía aditiva* del grupo R como

$$E_{\text{add}}^R = E_{\text{net}}^R + \frac{1}{2} \sum_{S \neq R} E_{\text{int}}^{RS} \quad (3.172)$$

$$= E_{\text{eff}}^R - \frac{1}{2} \sum_{S \neq R} E_{\text{int}}^{RS} \quad (3.173)$$

$$= \frac{1}{2} (E_{\text{net}}^R + E_{\text{eff}}^R). \quad (3.174)$$

De este modo, la energía total se recupera mediante la suma de las energías aditivas de los distintos grupos que componen el sistema,

$$E = \sum_R E_{\text{add}}^R. \quad (3.175)$$

La ecuación anterior tiene una enorme importancia en sistemas que presentan simetría, ya que si el sistema está compuesto por a grupos equivalentes del tipo A , b del tipo B , etc. . . , la energía del sistema puede escribirse como

$$E = aE_{\text{add}}^A + bE_{\text{add}}^B + \dots \quad (3.176)$$

En particular, los sistemas cristalinos perfectos presentan un número finito de grupos distinguibles y su energía molar puede calcularse sumando las energías aditivas de estos grupos multiplicadas por sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

A medida que la distancia intergrupo aumenta, la energía neta debe tender hacia la energía total del grupo *in vacuo* y, consiguientemente, la función de grupo debe tender hacia la función en el espacio libre y la energía de interacción debe tender a su desaparición. Por tanto, la diferencia entre la energía neta y la del mismo grupo en el vacío es debida a la modificación que sufre la función de onda al pasar del espacio libre al sistema de grupos

en interacción. Esta magnitud es definida positiva, puesto que el principio variacional asegura que la energía neta mínima se alcanza con la función de grupo *in vacuo*, y se denomina *energía de deformación*,

$$E_{\text{def}}^R = E_{\text{net}}^R - E_{\text{vac}}^R. \quad (3.177)$$

La energía de deformación permite encontrar expresiones para la *energía de enlace* de un sistema multielectrónico multigrupo, E_b , que se define como la diferencia entre la energía total del sistema y la suma de las energías de cada uno de los grupos aislados,

$$\begin{aligned} E_b &= E - \sum_R E_{\text{vac}}^R = \sum_R (E_{\text{add}}^R - E_{\text{vac}}^R) \\ &= \sum_R \left(E_{\text{def}}^R + \frac{1}{2} E_{\text{int}}^R \right) = \sum_R E_b^R. \end{aligned} \quad (3.178)$$

Cabe resaltar dos aspectos importantes de esta última expresión. En primer lugar, la energía de enlace aparece como suma de energías del mismo orden de magnitud. En segundo lugar, la energía de enlace puede expresarse, finalmente, como suma de *energías de enlace de grupo*, E_b^R , lo que nos capacita para distinguir la importancia relativa de cada grupo electrónico en la estabilización del sistema.²⁶

Dentro del marco particular establecido por el método gPI es posible descomponer la energía de interacción entre los iones R y S , Ec. 3.168, como suma de distintas contribuciones. Para ello, sólo necesitamos utilizar la definición del operador de interacción facilitada por la Ec. 3.102, obteniendo la expresión general

$$E_{\text{int}}^{RS} = E_{\text{nuc}}^{RS} + E_{\text{el}}^{RS} + E_{\text{ex}}^{RS} + E_{\text{pl}}^{RS} + E_{\text{nl}}^{RS}. \quad (3.179)$$

E_{nuc}^{RS} es la energía de interacción entre el núcleo del ion S y los electrones del ion R , y se define como

$$E_{\text{nuc}}^{RS} = \langle \Phi_r^R | \hat{U}^S | \Phi_r^R \rangle = \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{U}^S | \psi_i^R \rangle. \quad (3.180)$$

E_{el}^{RS} es la energía de interacción coulombiana entre los electrones de ambos grupos, definida como

$$E_{\text{el}}^{RS} = \langle \Phi_r^R | \hat{J}^S | \Phi_r^R \rangle = \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{J}^S | \psi_i^R \rangle. \quad (3.181)$$

²⁶Nótese, adicionalmente, como el enlace no puede atribuirse a las ideas usuales de combinación lineal de orbitales (LCAO).

E_{ex}^{RS} es la contribución debida a la interacción de cambio entre los electrones de sendos grupos,

$$E_{\text{ex}}^{RS} = -\langle \Phi_r^R | \hat{K}^S | \Phi_r^R \rangle = -\sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{K}^S | \psi_i^R \rangle. \quad (3.182)$$

E_{pl}^{RS} es la contribución debida al solapamiento interiónico,

$$E_{\text{pl}}^{RS} = \langle \Phi_r^R | \hat{P}^S | \Phi_r^R \rangle = \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{P}^S | \psi_i^R \rangle. \quad (3.183)$$

E_{nl}^{RS} es la energía de interacción entre el ion S y el núcleo del ion R ,

$$E_{\text{nl}}^{RS} = -Z^R \hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R). \quad (3.184)$$

Además, E_{nl}^{RS} presenta dos contribuciones: la interacción núcleo–núcleo,

$$E_{\text{nn}}^{RS} = -Z^R \hat{U}^S(\vec{r}^R), \quad (3.185)$$

así como la interacción electrón–núcleo,

$$E_{\text{nl}}^{RS} - E_{\text{nn}}^{RS} = -Z^R \hat{J}^S(\vec{r}^R) = E_{\text{nuc}}^{SR}. \quad (3.186)$$

Se pueden reunir todas las contribuciones clásicas, de modo que

$$E_{\text{cl}}^{RS} = E_{\text{nuc}}^{RS} + E_{\text{el}}^{RS} + E_{\text{nl}}^{RS} \quad (3.187)$$

y la energía de interacción pueda escribirse como

$$E_{\text{int}}^{RS} = E_{\text{cl}}^{RS} + E_{\text{ex}}^{RS} + E_{\text{pl}}^{RS}. \quad (3.188)$$

Antes de concluir esta Subsección, vamos a considerar brevemente el caso concreto de los defectos en cristales iónicos. Estos sistemas se tratan por medio de un clúster finito (o defecto) imbuido en un cristal infinito, con lo que es inevitable una energía infinita. Sin embargo, es posible la definición de energías efectivas finitas para los iones del clúster, que incluirán las interacciones intraclúster y las clúster–red. A la hora de calcular propiedades del clúster en la red es necesario separar los términos debidos a los iones que componen el clúster, a los que se les permite modificar sus densidades electrónicas, de los debidos a los iones que componen la red, que permanecen congelados. Por ello, se definen unas **energías locales** para los iones del clúster,

$$E_{\text{loc}}^R = E_{\text{net}}^R + E_{\text{int}}^R - \frac{1}{2} \sum_{\substack{S \neq R \\ S \in \mathcal{C}}} E_{\text{int}}^{RS}, \quad (3.189)$$

donde la suma recorre los iones del clúster distintos al considerado. Las energías locales de cada ión contienen la energía neta del ión, la interacción completa del mismo con los iones de la red congelada, pero sólo la mitad de las interacciones intraclúster, de modo que al sumar todas las energías locales se evita contar dos veces la misma interacción. A partir de las energías locales puede obtenerse la energía efectiva del clúster en la red,

$$E_{\text{eff}}^C = \sum_{R \in C} E_{\text{loc}}^R. \quad (3.190)$$

Esta energía efectiva no es otra cosa que la suma de la energía neta del clúster y la energía de interacción del mismo con los iones de la red, y es la que debe utilizarse en el cálculo de las propiedades locales del clúster.

3.3. Elementos de matriz del fockiano

En la Sección anterior se han sentado las bases del método gPI. Para continuar con su desarrollo es necesario evaluar los elementos de matriz de los fockianos grupales.

En un sistema de capa cerrada, dentro del formalismo de Roothaan y Bagus, las matrices de los fockianos grupales están compuestas por las matrices de integrales monoeléctricas $(\mathbf{H}^R)_{\Gamma pq}$ y las matrices de integrales bielectrónicas $(\mathcal{P}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$. Estas últimas sólo involucran funciones de simetría de un mismo centro (o ion), mientras que las monoeléctricas contienen contribuciones tanto mono como bicéntricas. En efecto, notando que el hamiltoniano monoeléctrico efectivo de cada grupo viene descrito mediante

$$\hat{h}_{\text{eff}}^R = \hat{T} + \hat{U}^R + \sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{int}}^S, \quad (3.191)$$

se pueden escribir las matrices de integrales monoeléctricas como

$$(\mathbf{H}^R)_{\Gamma pq} = (\mathbf{T}^R)_{\Gamma pq} + (\mathbf{U}^R)_{\Gamma pq} + \sum_{S \neq R} (\mathbf{V}^{RS})_{\Gamma pq}, \quad (3.192)$$

donde las matrices \mathbf{T}^R , \mathbf{U}^R y \mathbf{V}^{RS} tienen definiciones análogas a la de \mathbf{H}^R , Ec. 3.154, sin más que sustituir el operador \hat{h}_{eff}^R por los operadores \hat{T} , \hat{U}^R y \hat{V}_{int}^S , respectivamente. También es necesario obtener la matriz de solapamiento entre las funciones de simetría, que se define como

$$(\mathbf{S}^R)_{\Gamma pq} = \frac{1}{n_{\Gamma}} \sum_{\mu=1}^{n_{\Gamma}} \langle \lambda_p^{R, \Gamma \mu} | \lambda_q^{R, \Gamma \mu} \rangle. \quad (3.193)$$

De todas estas matrices, únicamente la matriz \mathbf{V}^{RS} contiene integrales que involucran funciones de simetría de dos centros distintos. El resto (\mathbf{S}^R , \mathbf{T}^R , \mathbf{U}^R y \mathbf{P}^R) contienen integrales monocéntricas.

El cometido de las Subsecciones 3.3.1 y 3.3.2 es reducir las matrices anteriores, cuyos elementos son los operadores correspondientes en la base de las funciones de simetría, a matrices en la base de las funciones de partida, cuya obtención es más sencilla. En la Subsección 3.3.1 se examinan las integrales monocéntricas, ya sean mono o bielectrónicas. Finalmente, en la Subsección 3.3.2 trataremos las integrales bicéntricas.

3.3.1. Matrices de integrales monocéntricas

Comenzaremos por evaluar conjuntamente las matrices \mathbf{S}^R , \mathbf{T}^R y \mathbf{U}^R , todas ellas monoeléctricas y monocéntricas. Representaremos los operadores correspondientes, $\hat{1}$, \hat{T} y $\hat{U} = -Z/r$, mediante el operador genérico $\hat{O}(r)$, que presenta simetría esférica.²⁷ De este modo, las matrices se pueden describir mediante la expresión general

$$(\mathbf{O}^R)_{\Gamma pq} = \frac{1}{n_\Gamma} \sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \langle \chi_p^{R,\Gamma\mu} | \hat{O}(r) | \chi_q^{R,\Gamma\mu} \rangle. \quad (3.194)$$

Si se desarrollan las funciones de simetría en términos del producto de un STO por una función angular de simetría, primera igualdad de la Ec. 3.142, se obtiene²⁸

$$\begin{aligned} (\mathbf{O}^R)_{\Gamma pq} &= \langle \chi_{pl_p} | \hat{O}(r) | \chi_{ql_q} \rangle \frac{1}{n_\Gamma} \sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \langle \sigma_{l_p}^{\Gamma\mu,k_p} | \sigma_{l_q}^{\Gamma\mu,k_q} \rangle \\ &= \langle \chi_{pl_p} | \hat{O}(r) | \chi_{ql_q} \rangle \delta_{l_p l_q} \delta_{k_p k_q}, \end{aligned} \quad (3.195)$$

donde se ha empleado la ortonormalidad de las funciones angulares de simetría. Por tanto, las matrices de solapamiento, energía cinética y energía potencial de atracción nuclear deben estar bloqueadas doblemente: presentan un bloque por cada *irrep* que, a su vez, se divide en bloques con valores comunes de l y k . Además, las integrales radiales coinciden con las de los cálculos atómicos tradicionales, por lo que son bien conocidas. Dichas integrales se

²⁷En el caso concreto de la energía cinética, esto es cierto gracias a que las funciones de simetría se caracterizan por el valor del momento angular l y son, por tanto, funciones propias del operador \hat{l}^2 .

²⁸En lo que sigue se omitirá el superíndice del centro al que pertenecen las funciones, siempre que se considere oportuno y no exista ambigüedad.

evalúan mediante las siguientes expresiones:²⁹

$$\langle \chi_{pl} | \chi_{ql} \rangle = N_{pq}^R \frac{n_{pq}^R!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R+1}}, \quad (3.196)$$

$$\begin{aligned} \langle \chi_{pl} | \hat{T}(r) | \chi_{ql} \rangle &= N_{pq}^R \frac{(n_{pq}^R - 2)!}{2 (\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R+1}} \left\{ (\zeta_{pq}^R)^2 (l(l+1) - n_{ql}^R (n_{ql}^R - 1)) \right. \\ &\quad \left. + 2n_{ql}^R \zeta_{ql}^R (n_{pq}^R - 1) \zeta_{pq}^R - (\zeta_{ql}^R)^2 n_{pq}^R (n_{pq}^R - 1) \right\}, \end{aligned} \quad (3.197)$$

$$\langle \chi_{pl} | -\frac{Z_R}{r} | \chi_{ql} \rangle = -Z_R N_{pq}^R \frac{(n_{pq}^R - 1)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R}}. \quad (3.198)$$

En estas expresiones se han utilizado las definiciones $N_{pq}^R = N_{pl_p}^R N_{ql_q}^R$, $\zeta_{pq}^R = \zeta_{pl_p}^R + \zeta_{ql_q}^R$ y $n_{pq}^R = n_{pl_p}^R + n_{ql_q}^R$.

Consideremos la matriz de integrales bielectrónicas y monocéntricas \mathcal{P}^R , descrita mediante la Ec. 3.155. Si hacemos uso de las definiciones de las supermatrices de integrales bielectrónicas $(\mathcal{J}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$ y $(\mathcal{K}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$, Ecs. 3.156 y 3.157, \mathcal{P}^R se puede escribir como

$$\begin{aligned} (\mathcal{P}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs} &= \frac{1}{n_\Gamma n_{\Gamma'}} \sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left\{ \left\langle \lambda_p^{\Gamma\mu} \lambda_r^{\Gamma'\mu'} \middle| r_{12}^{-1} \middle| \lambda_q^{\Gamma\mu} \lambda_s^{\Gamma'\mu'} \right\rangle \right. \\ &\quad - \frac{1}{4} \left(\left\langle \lambda_p^{\Gamma\mu} \lambda_r^{\Gamma'\mu'} \middle| r_{12}^{-1} \middle| \lambda_s^{\Gamma'\mu'} \lambda_q^{\Gamma\mu} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. \left. + \left\langle \lambda_p^{\Gamma\mu} \lambda_s^{\Gamma'\mu'} \middle| r_{12}^{-1} \middle| \lambda_r^{\Gamma'\mu'} \lambda_q^{\Gamma\mu} \right\rangle \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.199)$$

A continuación, si desarrollamos las funciones de simetría como combinación lineal de las funciones de base de partida, segunda igualdad de la Ec. 3.142, se obtiene

$$\begin{aligned} (\mathcal{P}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs} &= \sum_{m_p m_q m_r m_s} U_{m_p m_q}^{\Gamma pq} U_{m_r m_s}^{\Gamma' rs} \left\{ \left\langle \varphi_{pl_p m_p} \varphi_{rl_r m_r} \middle| r_{12}^{-1} \middle| \varphi_{ql_q m_q} \varphi_{sl_s m_s} \right\rangle \right. \\ &\quad - \frac{1}{4} \left[\left\langle \varphi_{pl_p m_p} \varphi_{rl_r m_r} \middle| r_{12}^{-1} \middle| \varphi_{sl_s m_s} \varphi_{ql_q m_q} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. \left. + \left\langle \varphi_{pl_p m_p} \varphi_{sl_s m_s} \middle| r_{12}^{-1} \middle| \varphi_{rl_r m_r} \varphi_{ql_q m_q} \right\rangle \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.200)$$

donde se han definido los coeficientes promediados

$$U_{m_p m_q}^{\Gamma pq} = \frac{1}{n_\Gamma} \sum_{\mu} u_{l_p m_p}^{\Gamma\mu, k_p} u_{l_q m_q}^{\Gamma\mu, k_q}, \quad (3.201)$$

²⁹Nótese que en la Ec. 3.197 $\hat{T}(r) = -\nabla_r^2/2 + l(l+1)/2r^2$.

que cumplen la propiedad $U_{m_p m_q}^{\Gamma pq} = U_{m_q m_p}^{\Gamma qp}$.

Para evaluar las integrales entre cuatro funciones de base se tiene que acudir al desarrollo de Laplace del operador r_{12}^{-1} en términos de los armónicos esféricos reales,

$$r_{12}^{-1} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \sum_{m=-l}^l S_{lm}(\hat{r}_1) S_{lm}(\hat{r}_2), \quad (3.202)$$

con la notación habitual de $r_{<}$ el menor y $r_{>}$ el mayor entre r_1 y r_2 . Entonces, las integrales se pueden escribir como

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{pl_p m_p} \varphi_{rl_r m_r} | r_{12}^{-1} | \varphi_{sl_s m_s} \varphi_{ql_q m_q} \rangle &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} R^l(pl_p, rl_r; ql_q, sl_s) \\ &\times \sum_{m=-l}^l d_{l_p m_p l_q m_q}^{lm} d_{l_r m_r l_s m_s}^{lm}, \end{aligned} \quad (3.203)$$

donde $d_{l_p m_p l_q m_q}^{lm}$ y $d_{l_r m_r l_s m_s}^{lm}$ son coeficientes de Gaunt entre armónicos esféricos reales. Las integrales radiales entre cuatro STO se definen como

$$R^l(pl_p, rl_r; ql_q, sl_s) = \langle \chi_{pl_p} \chi_{rl_r} | \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} | \chi_{ql_q} \chi_{sl_s} \rangle, \quad (3.204)$$

y se evalúan en el algoritmo de Roothaan y Bagus mediante la expresión

$$\begin{aligned} R^l(a, b; c, d) &= \frac{N_{abcd}(n_{ac} - l - 1)!(n_{bd} + l)!}{\zeta_{ac}^{n_{ac}-l} \zeta_{bd}^{n_{bd}+l+1} (1 + \zeta_{ac}/\zeta_{bd})^{n_{abcd}}} \\ &\times \sum_{i=0}^{n_{ac}-l-1} \binom{n_{abcd}}{i} \left(\frac{\zeta_{ac}}{\zeta_{bd}} \right)^i + \frac{N_{abcd}(n_{bd} - l - 1)!(n_{ac} + l)!}{\zeta_{bd}^{n_{bd}-l} \zeta_{ac}^{n_{ac}+l+1} (1 + \zeta_{bd}/\zeta_{ac})^{n_{abcd}}} \\ &\times \sum_{i=0}^{n_{bd}-l-1} \binom{n_{abcd}}{i} \left(\frac{\zeta_{bd}}{\zeta_{ac}} \right)^i, \end{aligned} \quad (3.205)$$

con definiciones evidentes para N_{abcd} y n_{abcd} . En la Ec. 3.203 la suma infinita está, en realidad, limitada por las reglas de selección de los coeficientes de Gaunt. Únicamente recorre los valores de l comprendidos entre $l_{\min}(pqrs) = \max(|l_p - l_q|, |l_r - l_s|)$ y $l_{\max}(pqrs) = \min(l_p + l_q, l_r + l_s)$, variando l de dos en dos. Los valores de m también se restringen a los que cumplen la condición

$$(|m_1| - |m_2| - |m|)(|m| - |m_1| - |m_2|)(|m_2| - |m| - |m_1|) \neq 0 \quad (3.206)$$

tanto para (m_1, m_2) igual a (m_p, m_q) como para (m_1, m_2) igual a (m_r, m_s) . Además, para que ambos coeficientes no sean nulos, la paridad de $l_p + l_q$ y la

de $l_r + l_s$ ha de ser la misma. Así pues, existen una gran cantidad de reglas de selección en estas expresiones.

Reuniendo todas las expresiones intermedias se obtiene

$$\begin{aligned}
(\mathcal{P}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs} &= \sum_{l=l_{\min}(prqs)}^{l_{\max}(prqs)} a^l(\Gamma pq; \Gamma' rs) R^l(p, r; q, s) \\
&\quad - \frac{1}{4} \left\{ \sum_{l=l_{\min}(prsq)}^{l_{\max}(prsq)} b^l(\Gamma pq; \Gamma' rs) R^l(p, r; s, q) \right. \\
&\quad \left. + \sum_{k=k_{\min}(psrq)}^{l_{\max}(psrq)} b^l(\Gamma pq; \Gamma' sr) R^l(p, s; r, q) \right\}, \quad (3.207)
\end{aligned}$$

donde se han definido los coeficientes promediados a^l y b^l , similares a los de la teoría atómica [169], que agrupan las dependencias angulares:

$$\begin{aligned}
a^l(\Gamma pq; \Gamma' rs) &= \sum_{m_p m_q m_r m_s} U_{m_p m_q}^{\Gamma pq} U_{m_r m_s}^{\Gamma' rs} \\
&\quad \times \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l d_{l_p m_p l_q m_q}^{lm} d_{l_r m_r l_s m_s}^{lm}, \quad (3.208)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
b^l(\Gamma pq; \Gamma' rs) &= \sum_{m_p m_q m_r m_s} U_{m_p m_q}^{\Gamma pq} U_{m_r m_s}^{\Gamma' rs} \\
&\quad \times \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l d_{l_p m_p l_s m_s}^{lm} d_{l_r m_r l_q m_q}^{lm}. \quad (3.209)
\end{aligned}$$

Para concluir conviene realizar una breve discusión sobre las integrales que aparecen en sistemas con una capa abierta como máximo por simetría, permitidos dentro del formalismo de Roothaan y Bagus. Para estos casos, además de la matriz de Fock de capa cerrada, Ec. 3.151, se calcula la matriz de Fock de capa abierta, Ec. 3.152, del siguiente modo. Por un lado, se obtiene la matriz \mathcal{P}^R como si de una capa cerrada se tratase, contando interacciones inexistentes en el sistema de capa abierta. Por otro, se restan los términos sobrantes, que se agrupan en la matriz \mathcal{Q}^R . Además, se añaden ciertos operadores de acoplamiento entre capas cerradas y abiertas en las matrices de Fock. Para el caso de la simetría esférica, la matriz \mathcal{Q}^R presenta la expresión

$$(\mathcal{Q}^R)_{lpq, l'rs} = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ J(l'l'k) J_{lpq, l'rs}^k - \frac{1}{2} K(l'l'k) K_{lpq, l'rs}^k \right\}, \quad (3.210)$$

donde

$$J_{lpq,l'rs}^k = R^k(pl, r'l'; ql, sl') \quad (3.211)$$

$$K_{lpq,l'rs}^k = \frac{1}{2} [R^k(pl, r'l'; sl', ql) + R^k(pl, sl'; r'l', ql)], \quad (3.212)$$

y los coeficientes $J(l'l'k)$ y $K(l'l'k)$, que dependen del estado considerado, pueden encontrarse tabulados en la literatura. En el paso a simetrías generales la matriz se transforma en

$$\begin{aligned} (\mathcal{Q}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs} = & \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ J(\Gamma pq, \Gamma' rs, k) R^k(pl_p, rl_r; ql_q, sl_s) \right. \\ & - \frac{1}{4} [K(\Gamma pq, \Gamma' rs, k) R^k(pl_p, rl_r; sl_s, ql_q) \\ & \left. + K(\Gamma pq, \Gamma' sr, k) R^k(pl_p, sl_s; rl_r, ql_q)] \right\}, \quad (3.213) \end{aligned}$$

en la que ya no se pueden reunir las integrales de tipo K ($R^l(pl_p, rl_r; sl_s, ql_q)$ y $R^l(pl_p, sl_s; rl_r, ql_q)$), debido a que sus coeficientes son distintos. Además, los nuevos coeficientes $J(\Gamma pr, \Gamma' rs, k)$ y $K(\Gamma pr, \Gamma' rs, k)$ deben determinarse para cada cálculo, en función de la simetría del sistema, el término atómico que se quiera calcular, los momentos angulares de las funciones de base que se empleen, y el método por el que se hayan obtenido las funciones de distinto índice de repetición en cada *irrep*. A la vista de lo expuesto, no es de extrañar que su obtención sea una tarea complicada, más si cabe al no encontrarse tabulados en la literatura como sus análogos para la simetría esférica.

3.3.2. Matrices de integrales bicéntricas

En esta Subsección se desarrollan las expresiones necesarias en la obtención de las matrices de integrales bicéntricas del hamiltoniano efectivo, \mathbf{V}^{RS} . Sin embargo, comenzaremos discutiendo el concepto de *órbita (orbifold)*, cuya utilización permite una mayor simplicidad en la obtención de las sumas de integrales bicéntricas entre un ion activo y sus iones congelados vecinos.

El ion activo R presenta una simetría local \mathcal{G} , constituida por el conjunto de rotaciones propias e impropias $\{\hat{R}_i\}_{i=1, \dots}$ que lo dejan inalterado. Sea $\{S_i\}_{i=1, \dots, N_{orb}}$ un conjunto de iones del entorno del ion activo y que se relacionan entre sí mediante las operaciones de simetría del grupo \mathcal{G} .³⁰ Denominaremos a este conjunto como órbita del ion activo. Todos los iones que

³⁰Nótese que el conjunto $\{S_i\}_{i=1, \dots, N_{orb}}$ forma una base para la representación del grupo \mathcal{G} .

componen una órbita son de la misma naturaleza y se encuentran a la misma distancia del ion activo. Consideraremos que el ion S_1 se utiliza como representante de la órbita. Cualquier otro ion de la órbita puede obtenerse al aplicar a este representante las operaciones de simetría del grupo \mathcal{G} :

$$\vec{r}_{S_i} = \hat{R}_i \vec{r}_{S_1}, \quad (3.214)$$

donde \vec{r}_{S_i} y \vec{r}_{S_1} indican las posiciones de los iones S_i y S_1 , respectivamente.³¹ En general, el supervector $(V^{RS})_{\Gamma pq}$ para las integrales bicéntricas entre dos iones R y S puede escribirse como

$$(V^{RS_i})_{\Gamma pq} = \frac{1}{n_\Gamma} \sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} | \hat{V}_{int}^{S_i} | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \rangle, \quad (3.215)$$

donde $\hat{V}_{int}^{S_i}$ es el operador de interacción, Ec. 3.102. El operador de interacción $\hat{V}_{int}^{S_i}$ se relaciona con el potencial de interacción del representante mediante:³²

$$\hat{V}_{int}^{S_i}(\vec{r}) = \hat{V}_{int}^{S_1}(\hat{R}_i \vec{r}) = \hat{R}_i^{-1} \hat{V}_{int}^{S_1}(\vec{r}), \quad (3.216)$$

por lo que

$$\langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} | \hat{V}_{int}^{S_i} | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \rangle = \int \lambda_p^{R,\Gamma\mu*}(\vec{r}) \hat{V}_{int}^{S_1}(\hat{R}_i \vec{r}) \lambda_q^{R,\Gamma\mu}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.217)$$

La función de simetría $\lambda_p^{R,\Gamma\mu}$ del ion activo pertenece o transforma como la subespecie μ -ésima de la irrep Γ , ya que³³

$$\hat{R}_i \lambda_p^{R,\Gamma\mu}(\vec{r}) = \lambda_p^{R,\Gamma\mu}(\hat{R}_i^{-1} \vec{r}) = \sum_{\mu'=1}^{n_\Gamma} \lambda_p^{R,\Gamma\mu'}(\vec{r}) D_{\mu'\mu}^\Gamma(\hat{R}_i) \quad (3.218)$$

para todas las operaciones de simetría del grupo \mathcal{G} .³⁴ Tomemos la integral descrita en la Ec. 3.217 y realicemos el cambio de variable $\vec{r}' = \hat{R}_i \vec{r}$, que consiste en una rotación del sistema de referencia. Entonces,

$$\begin{aligned} \int \lambda_p^{R,\Gamma\mu*}(\hat{R}_i^{-1} \vec{r}') \hat{V}_{int}^{S_1}(\vec{r}') \lambda_q^{R,\Gamma\mu}(\hat{R}_i^{-1} \vec{r}') d\vec{r}' &= \sum_{\mu'\mu''}^{n_\Gamma} \left[D_{\mu'\mu}^\Gamma(\hat{R}_i) \right]^* D_{\mu''\mu}^\Gamma(\hat{R}_i) \\ &\times \left\langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu'} | \hat{V}_{int}^{S_1} | \lambda_q^{R,\Gamma\mu''} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.219)$$

³¹Notar como, por definición, $\hat{R}_1 = \hat{E}$, donde \hat{E} representa la operación identidad.

³²Notar como en la segunda igualdad de la Ec. 3.216 el operador \hat{R}_i^{-1} actúa sobre el operador de interacción, y no sobre sus coordenadas.

³³Para obtener la Ec. 3.218 se necesita tener presente las Ecs. 3.131 y 3.142 (primera igualdad), así como que las operaciones de simetría sólo afectan a las funciones angulares de simetría.

³⁴El conjunto de n_Γ vectores $\{\lambda_p^{R,\Gamma 1}, \lambda_p^{R,\Gamma 2}, \dots, \lambda_p^{R,\Gamma n_\Gamma}\}$ forman una base propia de la irrep Γ .

Si tenemos en cuenta las propiedades de la matriz completa $\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}_i)$ se puede comprobar que:³⁵

$$\sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \left[D_{\mu'\mu}^\Gamma(\hat{R}_i) \right]^* D_{\mu''\mu}^\Gamma(\hat{R}_i) = \delta_{\mu''\mu'}, \quad (3.220)$$

con lo que

$$\sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} | \hat{V}_{int}^{S_i} | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \rangle = \sum_{\mu'=1}^{n_\Gamma} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu'} | \hat{V}_{int}^{S_1} | \lambda_q^{R,\Gamma\mu'} \rangle \quad (3.221)$$

y, por tanto,

$$(V^{RS_i})_{\Gamma pq} = (V^{RS_1})_{\Gamma pq}. \quad (3.222)$$

De este modo,

$$\sum_{S_i}^{orb} (V^{RS_i})_{\Gamma pq} = N_{orb} (V^{RS_1})_{\Gamma pq}, \quad (3.223)$$

y se obtiene la importante propiedad de que la suma de integrales bicéntricas de un ion activo con los iones congelados de una de sus órbitas puede obtenerse sin más que multiplicar la integral bicéntrica del ion activo con el representante de la órbita por el número de iones que componen la misma.³⁶

Las integrales bicéntricas genéricas son las correspondientes al operador de interacción del ion S en la base de las funciones de simetría del ion R , por lo que la matriz \mathbf{V}^{RS} puede escribirse como suma de diferentes contribuciones:

$$\mathbf{V}^{RS} = \mathbf{V}_{nuc}^{RS} + \mathbf{V}_{el}^{RS} + \mathbf{V}_{ex}^{RS} + \mathbf{V}_{pl}^{RS}. \quad (3.224)$$

\mathbf{V}_{nuc}^{RS} es la matriz de integrales del potencial nuclear del ion S :

$$\mathbf{V}_{nuc}^{RS} = \frac{1}{n_\Gamma} \sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} | \hat{U}^S | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \rangle. \quad (3.225)$$

\mathbf{V}_{el}^{RS} es la matriz de integrales del potencial de Coulomb electrónico del ion S :

$$\mathbf{V}_{el}^{RS} = \frac{1}{n_\Gamma} \sum_{\mu=1}^{n_\Gamma} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} | \hat{J}^S | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \rangle. \quad (3.226)$$

³⁵Las propiedades de la matriz completa $\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}_i)$ necesarias para la obtención de la relación descrita mediante la Ec. 3.220 son: (a) $\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}_i^{-1}) = [\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}_i)]^{-1} = [\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}_i)]^\dagger$; (b) $\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}_i)\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}_j) = \mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}_i\hat{R}_j)$; y (c) $\mathbf{D}^\Gamma(\hat{E}) = \mathbf{1}$, donde $\mathbf{1}$ es la matriz unidad.

³⁶El uso de esta propiedad permite un gran ahorro de tiempo de cálculo en el programa gPI.

Finalmente, $\mathbf{V}_{\text{ex}}^{RS}$ y $\mathbf{V}_{\text{pl}}^{RS}$ son las matrices de integrales de los operadores de cambio y proyección, respectivamente. Tomando un operador genérico \hat{X}^S que represente indistintamente a $-\hat{K}^S$ y \hat{P}^S , podemos considerar simultáneamente ambas integrales mediante la matriz de integrales genérica:³⁷

$$\mathbf{X}^{RS} = \frac{1}{n_{\Gamma}} \sum_{\mu=1}^{n_{\Gamma}} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} | \hat{X}^S | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \rangle. \quad (3.227)$$

Nuestra exposición para desarrollar la matriz \mathbf{V}^{RS} consta de dos estadios. En un primer estadio, obtendremos expresiones para los operadores presentes en las Ecs. 3.225, 3.226 y 3.227 (\hat{U}^S , \hat{J}^S , \hat{K}^S y \hat{P}^S), en términos de las funciones de simetría de su centro. En un segundo estadio, obtendremos las expresiones para las matrices de integrales bicéntricas $\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{RS}$, $\mathbf{V}_{\text{el}}^{RS}$ y \mathbf{X}^{RS} , en función de integrales bicéntricas entre las funciones de base de partida.

El potencial nuclear del ion S es el más sencillo:

$$\hat{U}^S(\vec{r}_1) = -\frac{Z_S}{|\vec{r}_1 - \vec{r}^S|}. \quad (3.228)$$

A su vez, el operador de Coulomb electrónico se puede expresar en términos de la distribución de carga electrónica del ion:

$$\begin{aligned} \hat{J}^S(\vec{r}_1) &= \int \frac{\rho^S(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \\ &= 2 \sum_{\Gamma'\mu'} \sum_i \langle \phi_i^{S,\Gamma'\mu'} | r_{12}^{-1} | \phi_i^{S,\Gamma'\mu'} \rangle, \end{aligned} \quad (3.229)$$

donde la suma sobre i recorre los orbitales de simetría Γ' ocupados. Si expresamos estos orbitales en términos de las funciones de simetría, primera igualdad de la Ec. 3.148, se obtiene³⁸

$$\begin{aligned} \hat{J}^S(\vec{r}_1) &= 2 \sum_{\Gamma'\mu'} \sum_i \sum_{a=1}^{N^{S,\Gamma'}} \sum_{b=1}^{N^{S,\Gamma'}} c_{ia}^{S,\Gamma'} c_{ib}^{S,\Gamma'} \langle \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} | r_{12}^{-1} | \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \rangle \\ &= \sum_{\Gamma'ab} \rho_{\Gamma'ab}^S \frac{1}{n_{\Gamma'}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \langle \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} | r_{12}^{-1} | \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \rangle, \end{aligned} \quad (3.230)$$

³⁷La razón por la que se consideran ambas integrales conjuntamente se justificará más adelante.

³⁸En estas expresiones se hace uso de la suposición de capas cerradas para el ion S , que será común al resto del Capítulo.

donde $N^{S,\Gamma'}$ denota al número de funciones de base de simetría Γ' , y la matriz densidad $\rho_{\Gamma'ab}^S$ se describe mediante una ecuación análoga a la Ec. 3.158. Asimismo, el sumatorio sobre $\Gamma'ab$ recorre las densidades de carga del centro S , ya que la simetría de intercambio $ab \equiv ba$ se tiene en cuenta dentro de la matriz densidad.

Como se discutió en la Subsección 3.2.3, se utiliza una resolución espectral monocéntrica truncada para aproximar el operador de cambio. Además, escogeremos la base de las funciones de simetría a fin de preservar la conexión que presentará con la matriz de las integrales del operador de proyección. De este modo,

$$\hat{K}^S \simeq \sum_{\Gamma'\mu'} \sum_{a=1}^{N^{S,\Gamma'}} \sum_{b=1}^{N^{S,\Gamma'}} \left| \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle (\mathbf{A}^S)_{ab}^{\Gamma'} \left\langle \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right|, \quad (3.231)$$

donde la matriz \mathbf{A}^S , definida mediante la Ec. 3.107 sin más que introducir el inverso de la matriz de solapamiento del ion S , requiere del uso de las matrices

$$(\mathbf{K}^S)_{\Gamma'ab} = \sum_{\Gamma''rs} (\mathcal{K}^S)_{\Gamma'ab,\Gamma''rs} \rho_{\Gamma''rs}^S. \quad (3.232)$$

A la vista de lo anterior, podemos definir un supervector para la matriz \mathbf{A}^S de la forma

$$A_{\Gamma'ab}^S = n_{\Gamma'} (\mathbf{A}^S)_{ab}^{\Gamma'} = n_{\Gamma'} (\mathbf{A}^S)_{ba}^{\Gamma'}, \quad (3.233)$$

tal que la Ec. 3.231 pasa a describirse mediante la expresión equivalente

$$\begin{aligned} \hat{K}^S \simeq & \sum_{\Gamma'ab} A_{\Gamma'ab}^S \frac{1}{n_{\Gamma'}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left\{ \left| \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right| \right. \\ & \left. + \left| \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \right| (1 - \delta_{ab}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.234)$$

Notemos como en la ecuación anterior la suma extendida a μ' tiene un coeficiente $1/n_{\Gamma'}$ que la transforma en un promedio de simetría.

En cuanto a los operadores de proyección, la expresión general viene dada por

$$\hat{P}^S = \sum_{\Gamma'\mu'} \sum_i \left| \phi_i^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle (-2\varepsilon_i^{S,\Gamma'}) \left\langle \phi_i^{S,\Gamma'\mu'} \right|, \quad (3.235)$$

y se obtiene a partir de la Ec. 3.69 con factor de proyección $\alpha = 2$, tal y como se dedujo en la Subsección 3.1.3. En la ecuación anterior, la suma sobre i recorre los orbitales ocupados de simetría Γ' para una subespecie dada. En realidad, debería de recorrer los espinorbitales ocupados, pero supuesto un sistema de capas cerradas y orbitales biocupados, los términos correspondientes a distintos espines son idénticos en su parte espacial, y sólo uno de

ellos puede dar integrales no nulas con un par de funciones de igual espín. Desarrollando los orbitales en términos de las funciones de simetría, obtenemos

$$\begin{aligned}
\hat{P}^S &= \sum_{\Gamma'\mu'} \sum_i \sum_{a=1}^{N^{S,\Gamma'}} \sum_{b=1}^{N^{S,\Gamma'}} \left| \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle c_{ia}^{S,\Gamma'} (-2\varepsilon_i^{S,\Gamma'}) c_{ib}^{S,\Gamma'} \left\langle \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right| \\
&= \sum_{\Gamma'ab} P_{\Gamma'ab}^S \frac{1}{n_{\Gamma'}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left\{ \left| \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right| \right. \\
&\quad \left. + \left| \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \right| (1 - \delta_{ab}) \right\}, \tag{3.236}
\end{aligned}$$

donde se ha definido el supervector $P_{\Gamma'ab}^S$ como

$$P_{\Gamma'ab}^S = n_{\Gamma'} \sum_i c_{ia}^{S,\Gamma'} (-2\varepsilon_i^{S,\Gamma'}) c_{ib}^{S,\Gamma'}, \tag{3.237}$$

con i recorriendo los orbitales ocupados de simetría Γ' .

Como se puede observar, las expresiones para los operadores de cambio, en su desarrollo espectral, y de proyección son análogos. Por ello, es posible agrupar ambos operadores en un único operador

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{xp}^S &= \hat{P}^S - \hat{K}^S \\
&= \sum_{\Gamma'ab} (P_{\Gamma'ab}^S - A_{\Gamma'ab}^S) \frac{1}{n_{\Gamma'}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left\{ \left| \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right| \right. \\
&\quad \left. + \left| \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \right| (1 - \delta_{ab}) \right\}. \tag{3.238}
\end{aligned}$$

lo que nos permite expresar el operador de interacción, Ec. 3.102, mediante la expresión equivalente

$$\hat{V}_{int}^S = \hat{V}_{loc}^S + \hat{V}_{xp}^S. \tag{3.239}$$

La ecuación anterior muestra como el operador de interacción no es más que la suma de un operador no local, \hat{V}_{xp}^S , que incluye los operadores de cambio y proyección, y un operador local, \hat{V}_{loc}^S , que incluye al resto de operadores.

Hasta el momento, hemos obtenido expresiones de todos los operadores que componen el operador de interacción en términos de las funciones de simetría de sus respectivos centros. A continuación, debemos utilizar dichas expresiones para simplificar las matrices de integrales correspondientes. Comencemos por la matriz de integrales del potencial nuclear del ion S , Ec. 3.225. Basta sustituir la expresión alcanzada para el potencial nuclear, Ec.

3.228, para obtener

$$(\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{RS})_{\Gamma pq} = \frac{1}{n_{\Gamma}} \sum_{\mu=1}^{n_{\Gamma}} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} | -\frac{Z^S}{|\vec{r} - \vec{r}^S|} | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \rangle. \quad (3.240)$$

A su vez, desarrollando las funciones de simetría en términos de la base original se obtiene

$$(\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{RS})_{\Gamma pq} = \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R,\Gamma pq} Z_{pm_p, qm_q}^{RS}, \quad (3.241)$$

donde se ha definido la *integral de atracción nuclear bicéntrica* como

$$Z_{pm_p, qm_q}^{RS} = -Z_S \langle \varphi_{pl_p m_p}^R | (|\vec{r} - \vec{r}^S|^{-1}) | \varphi_{ql_q m_q}^R \rangle. \quad (3.242)$$

Es importante notar cómo estas integrales presentan la simetría $Z_{pm_p, qm_q}^{RS} = Z_{qm_q, pm_p}^{RS}$, debido al uso de funciones de base reales.

La matriz de integrales del operador de Coulomb electrónico, Ec. 3.226, se transforma en la expresión

$$(\mathbf{V}_{\text{el}}^{RS})_{\Gamma pq} = \frac{1}{n_{\Gamma}} \sum_{\mu=1}^{n_{\Gamma}} \sum_{\Gamma' ab} \rho_{\Gamma' ab}^S \frac{1}{n_{\Gamma'}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} | r_{12}^{-1} | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \rangle, \quad (3.243)$$

sin más que sustituir el operador \hat{J}^S por la segunda igualdad de la Ec. 3.230. Definiendo las integrales de Coulomb promediadas entre funciones de simetría como

$$W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} = \frac{1}{n_{\Gamma} n_{\Gamma'}} \sum_{\mu=1}^{n_{\Gamma}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} | r_{12}^{-1} | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \rangle, \quad (3.244)$$

la integral del operador de Coulomb puede escribirse de forma más sencilla como

$$(\mathbf{V}_{\text{el}}^{RS})_{\Gamma pq} = \sum_{\Gamma' ab} W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} \rho_{\Gamma' ab}^S. \quad (3.245)$$

A su vez, las integrales promediadas se pueden desarrollar en términos de integrales entre funciones de base, sin más que introducir las expresiones de las funciones de simetría en función de las mismas:

$$\begin{aligned} W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} &= \frac{1}{n_{\Gamma} n_{\Gamma'}} \sum_{\mu=1}^{n_{\Gamma}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \sum_{m_p m_q m_a m_b} u_{l_p m_p}^{R,\Gamma\mu, k_p} u_{l_q m_q}^{R,\Gamma\mu, k_q} u_{l_a m_a}^{S,\Gamma'\mu', k_a} u_{l_b m_b}^{S,\Gamma'\mu', k_b} \\ &\times \langle \varphi_{pl_p m_p}^R \varphi_{al_a m_a}^S | r_{12}^{-1} | \varphi_{ql_q m_q}^R \varphi_{bl_b m_b}^S \rangle \\ &= \sum_{m_p m_q m_a m_b} U_{m_p m_q}^{R,\Gamma pq} U_{m_a m_b}^{S,\Gamma' ab} C_{pm_p, qm_q, am_a, bm_b}^{RS}, \end{aligned} \quad (3.246)$$

donde $C_{pm_p am_a, qm_q bm_b}^{RS}$ es la *integral de Coulomb bicéntrica* entre cuatro funciones de base,

$$C_{pm_p qm_q, am_a bm_b}^{RS} = \left\langle \varphi_{pl_p m_p}^R \varphi_{al_a m_a}^S \left| r_{12}^{-1} \right| \varphi_{ql_q m_q}^R \varphi_{bl_b m_b}^S \right\rangle. \quad (3.247)$$

Es importante notar que estas integrales tienen la simetría $C_{pm_p qm_q, am_a bm_b}^{RS} = C_{qm_q pm_p, am_a bm_b}^{RS} = C_{qm_q pm_p, bm_b am_a}^{RS} = C_{pm_p qm_q, bm_b am_a}^{RS}$ al utilizar funciones de base reales.

Para finalizar esta Subsección, vamos a considerar simultáneamente las matrices de integrales de cambio y de proyección, de manera análoga a como hicimos anteriormente con sus operadores. Para ello, sólo es necesario percatarse de que las Ecs. 3.234 y 3.236 pueden describirse mediante una sola ecuación general,

$$\begin{aligned} \hat{X}^S &= \sum_{\Gamma' ab} X_{\Gamma' ab}^S \frac{1}{n_{\Gamma'}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left\{ \left| \lambda_a^{S, \Gamma' \mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_b^{S, \Gamma' \mu'} \right| \right. \\ &\quad \left. + \left| \lambda_b^{S, \Gamma' \mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_a^{S, \Gamma' \mu'} \right| (1 - \delta_{ab}) \right\}, \end{aligned} \quad (3.248)$$

donde $X_{\Gamma' ab}^S$ se corresponde con $-A_{\Gamma' ab}^S$ si estamos considerando la matriz $\mathbf{V}_{\text{ex}}^{RS}$, así como con $P_{\Gamma' ab}^S$ si consideramos, por contra, la matriz $\mathbf{V}_{\text{pl}}^{RS}$. Si, a continuación, sustituimos la Ec. 3.248 en la Ec. 3.227, obtenemos

$$(\mathbf{X}^{RS})_{\Gamma pq} = \sum_{\Gamma' ab} O_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} X_{\Gamma' ab}^S, \quad (3.249)$$

donde

$$\begin{aligned} O_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} &= \frac{1}{n_{\Gamma} n_{\Gamma'}} \sum_{\mu=1}^{n_{\Gamma}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left\{ \left\langle \lambda_p^{R, \Gamma \mu} \right| \lambda_a^{S, \Gamma' \mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_b^{S, \Gamma' \mu'} \right| \lambda_q^{R, \Gamma \mu} \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \lambda_p^{R, \Gamma \mu} \right| \lambda_b^{S, \Gamma' \mu'} \right\rangle \left\langle \lambda_a^{S, \Gamma' \mu'} \right| \lambda_q^{R, \Gamma \mu} \right\rangle (1 - \delta_{ab}) \right\} \end{aligned} \quad (3.250)$$

es la integral promediada según la simetría. Si, análogamente a como hemos actuado con las integrales anteriores, sustituimos las funciones de simetría por su expresión en términos de las funciones de base, obtenemos

$$\begin{aligned} O_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} &= \sum_{m_p m_q m_a m_b} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} U_{m_a m_b}^{S, \Gamma' ab} \\ &\quad \times \left\{ S_{pm_p am_a}^{RS} S_{qm_q bm_b}^{RS} + S_{pm_p bm_b}^{RS} S_{qm_q am_a}^{RS} (1 - \delta_{ab}) \right\}, \end{aligned} \quad (3.251)$$

donde se han definido las *integrales de solapamiento bicéntricas* como

$$S_{pm_p am_a}^{RS} = \left\langle \varphi_{pl_p m_p}^R \left| \varphi_{al_a m_a}^S \right\rangle. \quad (3.252)$$

Es importante notar como estas integrales de solapamiento presentan la simetría $S_{pm_p am_a}^{RS} = S_{am_a pm_p}^{SR}$, consecuencia directa de haber escogido funciones de base reales.

3.4. Algoritmos para la evaluación de las integrales bicéntricas entre funciones de base

En la Subsección 3.3.2 se ha podido comprobar como, de todas las integrales presentes en el método gPI, únicamente son necesarias tres integrales bicéntricas: la de solapamiento, la de Coulomb y la de atracción nuclear. Para continuar completando el método gPI resulta imprescindible encontrar algoritmos capaces de calcular dichas integrales [170]. Por suerte, estos algoritmos cumplen la propiedad adicional de generar expresiones analíticas para las integrales separables en partes radiales y angulares.

En la Subsección 3.4.1 se desarrollará la integral de solapamiento bicéntrica, mientras que en las Subsecciones 3.4.2 y 3.4.3 se hará lo propio con las integrales de Coulomb y atracción nuclear, respectivamente. Por último, en la Subsección 3.4.4 se abordará el estudio de las funciones radiales básicas χ^X , con el fin de encontrar expresiones analíticas para las mismas. Asimismo, se analizará la estabilidad de los algoritmos desarrollados en las Subsecciones precedentes, así como se comentarán ciertos detalles computacionales significativos.

3.4.1. Integrales de solapamiento bicéntrico

La integral de solapamiento bicéntrica se define como

$$S_{pm_p am_a}^{RS} = \left\langle \varphi_{pl_p m_p}^R(\vec{r} - \vec{r}^R) \middle| \varphi_{al_a m_a}^S(\vec{r} - \vec{r}^S) \right\rangle. \quad (3.253)$$

En esta integral, la función $\varphi_{pl_p m_p}^R$ está centrada en \vec{r}^R , la función $\varphi_{al_a m_a}^S$ en el punto \vec{r}^S , y ambos centros están separados por el vector $\vec{R} = \vec{r}^S - \vec{r}^R = (R, \Theta, \Phi) = (R, \hat{R})$. Definamos, a su vez, los vectores $\vec{r}_X = \vec{r} - \vec{r}^X$, tal que

$$\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{r}^R = (r_R, \theta_R, \phi_R) = (r_R, \hat{r}_R), \quad (3.254)$$

$$\vec{r}_S = \vec{r} - \vec{r}^S = (r_S, \theta_S, \phi_S) = (r_S, \hat{r}_S). \quad (3.255)$$

A continuación, emplearemos el desarrollo de Silverstone y Moats (SM), ampliamente discutido en las Refs. [157,171]. Sin embargo, utilizaremos dicho desarrollo en términos de los armónicos esféricos reales en vez de los

armónicos esféricos complejos en que se deduce originalmente. Tomemos la función de base $\varphi_{l_a m_a}^S$, que no es más que el producto de un STO, $\chi_{l_a}^S$, y un armónico esférico real, $S_{l_a m_a}$. Dicha función de base, centrada en \vec{r}^S , puede escribirse como suma de funciones centradas en \vec{r}^R :

$$\varphi_{l_a m_a}^S(\vec{r}^S) = \varphi_{l_a m_a}^S(\vec{r}^R - \vec{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v(l, m; l_a, m_a; r_R, R) S_{lm}(\hat{r}_R), \quad (3.256)$$

donde toda la dependencia respecto de r_R y R se ha incluido en v que, a su vez, depende paraméricamente de l_a y m_a . Dada la ortonormalidad de los armónicos esféricos reales, es inmediato comprobar que

$$v(l, m; l_a, m_a; r_R, R) = \int S_{lm}(\hat{r}_R) \varphi_{l_a m_a}^S(\vec{r}^R - \vec{R}) d\hat{r}_R, \quad (3.257)$$

donde se ha utilizado la notación $d\hat{r}_R = d(\cos\theta_R) d\phi_R$.

Nuestra intención es transformar la integración en el espacio de coordenadas a una integración en el espacio de momentos, para lo que es conveniente transformar ligeramente la Ec. 3.257 de forma que podamos escribir la expresión de la función v como una integral de volumen a todo el espacio de coordenadas. Si definimos

$$\Phi_{lm}(\vec{r}_R, \vec{r}') = r'^{-2} \delta(r_R - r') S_{lm}(\hat{r}'), \quad (3.258)$$

podemos aprovechar las propiedades de la función delta de Dirac, $\delta(r_R - r')$, para transformar la Ec. 3.257 a la forma equivalente

$$v(l, m; l_a, m_a; r_R, R) = \int \Phi_{lm}(\vec{r}_R, \vec{r}') \varphi_{l_a m_a}^S(\vec{r}' - \vec{R}) d\vec{r}'. \quad (3.259)$$

La ecuación anterior expresa la función v como una integral de convolución entre dos funciones, Φ_{lm} y $\varphi_{l_a m_a}^S$. Recordando el teorema de convolución para las integrales de Fourier,

$$\xi(v) = \xi(\Phi_{lm}) \xi(\varphi_{l_a m_a}^S), \quad (3.260)$$

donde el símbolo ξ denota a la transformada de Fourier, y hallando la transformada de Fourier inversa de $\xi(v)$, obtenemos

$$v(l, m; l_a, m_a; r_R, R) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \xi(\Phi_{lm}) \xi(\varphi_{l_a m_a}^S) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{k}, \quad (3.261)$$

equivalente a la Ec. 3.259, pero definida en el espacio de configuraciones de los momentos.

Para continuar, necesitamos determinar la forma explícita del integrando de la Ec. 3.261. Para tal empresa podemos desarrollar la exponencial en serie de funciones esféricas de Bessel,

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 4\pi \sum_{\alpha=0}^{\infty} i^{\alpha} j_{\alpha}(kR) \sum_{\beta=-\alpha}^{\alpha} S_{\alpha\beta}(\hat{k}) S_{\alpha\beta}(\hat{R}), \quad (3.262)$$

donde j_{α} son las funciones esféricas de Bessel de primera clase. La transformada de Fourier de la función Φ_{lm} es muy sencilla de obtener en base a las propiedades de la función delta de Dirac:

$$\begin{aligned} \xi(\Phi_{lm}) &= \int r'^{-2} \delta(r_R - r') S_{lm}(\hat{r}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}' \\ &= \sum_{l'=0}^{\infty} 4\pi i^{l'} j_{l'}(kr_R) \sum_{m'=-l'}^{l'} S_{l'm'}(\hat{k}) \langle S_{l'm'} | S_{lm} \rangle \\ &= 4\pi i^l j_l(kr_R) S_{lm}(\hat{k}), \end{aligned} \quad (3.263)$$

donde hemos utilizado nuevamente la expansión descrita mediante la Ec. 3.262, así como la ortonormalidad de los armónicos esféricos reales. La transformada de Fourier de la función de base $\varphi_{al_a m_a}^S$ es algo más compleja:

$$\begin{aligned} \xi(\varphi_{al_a m_a}^S) &= \int \varphi_{al_a m_a}^S(\vec{r}_s) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_s} d\vec{r}_s \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} 4\pi i^l \int j_l(kr_s) \chi_{al_a}^S(r_s) r_s^2 dr_s \sum_{m=-l}^l S_{lm}(\hat{k}) \langle S_{lm} | S_{l_a m_a} \rangle \\ &= 4\pi i^{l_a} S_{l_a m_a}(\hat{k}) \int j_{l_a}(kr_s) \chi_{al_a}^S(r_s) r_s^2 dr_s \\ &= \Psi_{al_a}(k) S_{l_a m_a}(\hat{k}), \end{aligned} \quad (3.264)$$

donde $\Psi_{al_a}(k) = 4\pi i^{l_a} \int j_{l_a}(kr_s) \chi_{al_a}^S(r_s) r_s^2 dr_s$. Introduciendo las Ecs. 3.262, 3.263 y 3.264 en la Ec. 3.261, obtenemos

$$\begin{aligned} v(l, m; l_a, m_a; r_R, R) &= \frac{2}{\pi} \sum_{\alpha=0}^{\infty} i^{\alpha-l} \int j_{\alpha}(kR) j_l(kr_R) \Psi_{al_a}(k) k^2 dk \\ &\quad \times \sum_{\beta=-\alpha}^{\alpha} S_{\alpha\beta}(\hat{R}) \langle S_{\alpha\beta} | S_{lm} | S_{l_a m_a} \rangle \\ &= \frac{2}{\pi} \sum_{\alpha=0}^{\infty} i^{\alpha-l} \int j_{\alpha}(kR) j_l(kr_R) \Psi_{al_a}(k) k^2 dk \\ &\quad \times \sum_{\beta=-\alpha}^{\alpha} d_{lm l_a m_a}^{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(\hat{R}). \end{aligned} \quad (3.265)$$

Los coeficientes de Gaunt entre armónicos esféricos reales presentan la simetría de intercambio entre parejas de índices:

$$d_{lml_a m_a}^{\alpha\beta} = d_{l_a m_a l m}^{\alpha\beta} = d_{\alpha\beta l_a m_a}^{lm} = d_{l_a m_a \alpha\beta}^{lm} = d_{\alpha\beta l m}^{l_a m_a} = d_{l m \alpha\beta}^{l_a m_a}. \quad (3.266)$$

Aún más importante son sus reglas de selección, que se describieron en la pag. 188. Teniendo en cuenta estas propiedades, la Ec. 3.265 se puede escribir como

$$v(l, m; l_a, m_a; r_R, R) = \frac{2}{\pi} \sum_{\alpha=|l-l_a|}^{l+l_a'} i^{\alpha-l} T_{lml_a m_a}^{\alpha}(\hat{R}) \times \int_0^{\infty} j_{\alpha}(kR) j_l(kr_R) \Psi_{l_a}(k) k^2 dk, \quad (3.267)$$

donde el símbolo \sum' indica que la suma en α ha de recorrerse de 2 en 2, y el coeficiente $T_{lml_a m_a}^{\alpha}(\hat{R})$ se definió mediante la Ec. 2.130. A partir de las propiedades de paridad de las funciones esféricas de Bessel puede probarse que la integral de la Ec. 3.267 es par, lo que permite expresarla en forma simétrica:

$$v(l, m; l_a, m_a; r_R, R) = \frac{1}{\pi} \sum_{\alpha=|l-l_a|}^{l+l_a'} i^{\alpha-l} T_{lml_a m_a}^{\alpha}(\hat{R}) \times \int_{-\infty}^{\infty} j_{\alpha}(kR) j_l(kr_R) \Psi_{l_a}(k) k^2 dk. \quad (3.268)$$

Retornemos en este momento al hilo inicial de nuestro desarrollo, Ec. 3.256, introduciendo sin más la expresión final para la función v , Ec. 3.268, con lo que se obtiene

$$\varphi_{l_a m_a}^S(\vec{r}_S) = \frac{1}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\alpha=|l-l_a|}^{l+l_a'} i^{\alpha-l} \int_{-\infty}^{\infty} j_{\alpha}(kR) j_l(kr_R) \Psi_{l_a}(k) k^2 dk \times \sum_{m=-l}^l T_{lml_a m_a}^{\alpha}(\hat{R}) S_{lm}(\hat{r}_R). \quad (3.269)$$

Utilizando la definición de $\Psi_{l_a}(k)$ y el último valor de las identidades

$$i^{\alpha+l_a-l} = (-1)^{\frac{\alpha+l_a-l}{2}} = (-1)^{\frac{l-l_a-\alpha}{2}} = (-1)^l (-1)^{\frac{l+l_a+\alpha}{2}}, \quad (3.270)$$

obtenemos finalmente:

$$\varphi_{l_a m_a}^S(\vec{r}_S) = \int_0^{\infty} \chi_{l_a}^S(r_S) r_S^2 dr_S \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \sum_{\alpha=|l-l_a|}^{l+l_a'} O_{ll_a\alpha}(r_R, r_S, R)$$

$$\times \sum_{m=-l}^l T_{lml_a m_a}^\alpha(\hat{R}) S_{lm}(\hat{r}_R), \quad (3.271)$$

donde la función O se define como

$$O_{l_a \alpha}(r_R, r_S, R) = 4(-1)^{\frac{l+l_a+\alpha}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} j_l(kr_R) j_{l_a}(kr_S) j_\alpha(kR) k^2 dk. \quad (3.272)$$

En este momento, el problema reside en encontrar una solución analítica para la función O . Sin embargo, trataremos este asunto más adelante.

Volvamos a la integral de solapamiento bicéntrica

$$\begin{aligned} S_{pm_p am_a}^{RS} &= \int \varphi_{pl_p m_p}^R(\vec{r} - \vec{r}^R) \varphi_{al_a m_a}^S(\vec{r} - \vec{r}^S) d\vec{r} \\ &= \int \varphi_{pl_p m_p}^R(\vec{r}_R) \varphi_{al_a m_a}^S(\vec{r}_R - \vec{R}) d\vec{r}_R \\ &= \int \chi_{pl_p}^R(r_R) S_{l_p m_p}(\hat{r}_R) \varphi_{al_a m_a}^S(\vec{r}_R - \vec{R}) d\vec{r}_R. \end{aligned} \quad (3.273)$$

Introduciendo el desarrollo de SM para la función de base $\varphi_{al_a m_a}^S$, Ec. 3.271, en la integral de solapamiento, obtenemos

$$\begin{aligned} S_{pm_p am_a}^{RS} &= \int_0^\infty dr_R \chi_{pl_p}^R(r_R) r_R^2 \int_0^\infty dr_S \chi_{al_a}^S(r_S) r_S^2 \sum_{l=0}^\infty (-1)^l \sum_{m=-l}^l \langle S_{l_p m_p} | S_{lm} \rangle \\ &\times \sum_{\alpha=|l-l_a|}^{l+l_a} O_{l_a \alpha}(r_R, r_S, R) T_{lml_a m_a}^\alpha(\hat{R}). \end{aligned} \quad (3.274)$$

Utilizando la condición de ortonormalidad de los armónicos esféricos reales, la ecuación anterior se puede escribir como

$$\begin{aligned} S_{pm_p am_a}^{RS} &= \int_0^\infty dr_R \chi_{pl_p}^R(r_R) r_R^2 \int_0^\infty dr_S \chi_{al_a}^S(r_S) r_S^2 (-1)^{l_p} \\ &\times \sum_{\alpha=|l_p-l_a|}^{l_p+l_a} O_{l_p l_a \alpha}(r_R, r_S, R) T_{l_p m_p l_a m_a}^\alpha(\hat{R}). \end{aligned} \quad (3.275)$$

A partir de la Ec. 3.272 se puede definir la función general O como

$$O_{l_1 l_2 l_3}(r_1, r_2, r_3) = 4(-1)^{\lambda/2} \int_{-\infty}^{\infty} j_{l_1}(kr_1) j_{l_2}(kr_2) j_{l_3}(kr_3) k^2 dk, \quad (3.276)$$

donde $\lambda = l_1 + l_2 + l_3$ es siempre par, ya que se cumple la regla de paridad para los números cuánticos angulares. Utilizaremos ecuaciones deducidas en la

obtención de la EB de Kay, Todd y Silverstone, Subsección 2.4.2 del Capítulo 2, para obtener una expresión analítica adecuada de la función O . De este modo, utilizando la Ec. 2.153 para sustituir el integrando de la función O se obtiene

$$\begin{aligned} O_{l_1 l_2 l_3}(r_1, r_2, r_3) = & -(-1)^{\lambda/2} \hat{O}_1 \hat{O}_2 \hat{O}_3 \frac{1}{r_1 r_2 r_3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{k^{\lambda+1}} \{ \text{sen}[k(r_1 + r_2 + r_3)] \\ & + \text{sen}[k(r_1 - r_2 - r_3)] + \text{sen}[k(r_2 - r_1 - r_3)] \\ & + \text{sen}[k(r_3 - r_1 - r_2)] \}. \end{aligned} \quad (3.277)$$

Para evaluar la integral de la ecuación anterior basta utilizar la Ec. 2.155, sustituyendo $\lambda + 2$ por λ ,

$$\begin{aligned} O_{l_1 l_2 l_3}(r_1, r_2, r_3) = & -\frac{\pi}{\lambda!} \hat{O}_1 \hat{O}_2 \hat{O}_3 \frac{1}{r_1 r_2 r_3} \{ \text{sign}(r_1 + r_2 + r_3)(r_1 + r_2 + r_3)^\lambda \\ & + \text{sign}(r_1 - r_2 - r_3)(r_1 - r_2 - r_3)^\lambda + \text{sign}(r_2 - r_1 - r_2)(r_2 - r_1 - r_3)^\lambda \\ & + \text{sign}(r_3 - r_1 - r_2)(r_3 - r_1 - r_2)^\lambda \}. \end{aligned} \quad (3.278)$$

A continuación, se realiza el desarrollo simétrico de las potencias que, en nuestro caso, coincide con la Ec. 2.157 sin más que sustituir $\lambda + 2$ por λ . Así, la Ec. 3.278 pasa a escribirse como

$$O_{l_1 l_2 l_3}(r_1, r_2, r_3) = -\pi \hat{O}_1 \hat{O}_2 \hat{O}_3 \sum_{ijk}^{i+j+k=\lambda} \frac{r_1^{i-1} r_2^{j-1} r_3^{k-1}}{i! j! k!} B_{ijk}(r_1, r_2, r_3). \quad (3.279)$$

Recordando la actuación de los operadores \hat{O}_i sobre las potencias de las variables r_i , Ec. 2.161, así como que $\lambda = i + j + k$ es par, existen dos posibilidades:

1. i , j y k son pares. En este caso, en la ecuación 3.279 se tienen las potencias impares $i-1$, $j-1$ y $k-1$, por lo que $\hat{O}_1 r_1^{i-1}$, $\hat{O}_2 r_2^{j-1}$ y $\hat{O}_3 r_3^{k-1}$ son distintos de cero. Sin embargo, para este caso B_{ijk} es nula en todas las regiones excepto la IV, donde toma el valor -2 , lo que constituirá la única contribución a la función O cuando i , j , y k son pares.
2. dos de entre i , j y k son impares. Supongamos que i y j sean impares y k par (las conclusiones serán también válidas para cualquier permutación de los índices, dada la simetría de la ecuación 3.279), lo que implica que $i-1$ y $j-1$ son pares y $k-1$ impar. En este caso, la única manera de que no se anulen las actuaciones de los operadores \hat{O}_1 y \hat{O}_2 es que $i \geq 2l_1 + 1$ y $j \geq 2l_2 + 1$. Pero además $i+j+k = \lambda = l_1 + l_2 + l_3$, con lo que $l_1 + l_2 + l_3 - k = i+j \geq 2l_1 + 2l_2 + 2$, es decir, $k + 2 \geq l_3 - l_1 - l_2$. Pero sabemos que debe cumplirse la condición

triangular $l_3 \leq l_1 + l_2$ para cualquier permutación de l_1, l_2 y l_3 , implicando que $k + 2 \leq 0$, lo cual es imposible, ya que tanto k , como j e i toman únicamente valores positivos. Por tanto, en este caso los operadores \hat{O}_i anulan todas las contribuciones.

De este modo, el único caso que sobrevive es el de i, j y k pares, y sólo será no nulo en la región IV:

$$O_{l_1 l_2 l_3}(r_1, r_2, r_3) = 2\pi \sum'_{ijk} \frac{(i-1)!!(j-1)!!(k-1)!!}{(i-2l_1-1)!!(j-2l_2-1)!!(k-2l_3-1)!!} \times \frac{[r_1^{i-l_1-1} r_2^{j-l_2-1} r_3^{k-l_3-1}]^{\text{IV}}}{i!j!k!}. \quad (3.280)$$

Llamando $2s = i$, $2t = j$ y $\lambda - 2s - 2t = k$, y notando que $(i-1)!!/i! = 1/i!!$, se obtiene

$$O_{l_1 l_2 l_3}(r_1, r_2, r_3) = 2\pi \sum_{s=0}^{\lambda/2} \sum_{t=0}^{\lambda/2-s} \frac{[r_1^{2s-l_1-1} r_2^{2t-l_2-1} r_3^{\lambda-2s-2t-l_3-1}]^{\text{IV}}}{(2s)!!(2t)!!(\lambda-2s-2t)!!} \times \frac{1}{(2s-2l_1-1)!!(2t-2l_2-1)!!(\lambda-2s-2t-2l_3-1)!!} \\ = 2\pi \sum_{s=0}^{\lambda/2} \sum_{t=0}^{\lambda/2-s} D_{l_1 l_2 l_3 \frac{\lambda}{2} st} [r_1^{2s-l_1-1} r_2^{2t-l_2-1} r_3^{\lambda-2s-2t-l_3-1}]^{\text{IV}}, \quad (3.281)$$

donde el triple sumatorio de la Ec. 3.280 se transforma en uno doble y se ha utilizado el coeficiente D , definido mediante la Ec. 2.165.

Para finalizar con esta sección debemos sustituir la expresión final para la función O , Ec. 3.281, en la integral de solapamiento, Ec. 3.275, obteniéndose

$$S_{pm_p am_a}^{RS} = (-1)^{l_p} 2\pi R^{l_p+l_a-1} \sum'_{\alpha=|l_p-l_a|}^{l_p+l_a} T_{l_p m_p l_a m_a}^\alpha(\hat{R}) \sum_{s=0}^{\lambda/2} \sum_{t=0}^{\lambda/2-s} D_{l_p l_a \alpha \frac{\lambda}{2} st} R^{-2s-2t} \\ \times \int_0^\infty \chi_{pl_p}^R(r_R) r_R^{2s-l_p+1} dr_R \int_{|r_R-R|}^{r_R+R} \chi_{al_a}^S(r_S) r_S^{2t-l_a+1} dr_S, \quad (3.282)$$

donde $\lambda = l_p + l_a + \alpha$. Si sustituimos $\chi_{pl_p}^R$ y $\chi_{al_a}^S$ por sus formas explícitas, Ec. 3.114, la ecuación anterior adopta la forma

$$S_{pm_p am_a}^{RS} = (-1)^{l_p} 2\pi N_{pl_p}^R N_{al_a}^S R^{l_p+l_a-1} \sum'_{\alpha=|l_p-l_a|}^{l_p+l_a} T_{l_p m_p l_a m_a}^\alpha(\hat{R})$$

$$\begin{aligned} & \times \sum_{s=0}^{\lambda/2} \sum_{t=0}^{\lambda/2-s} D_{l_p l_a \alpha \frac{\lambda}{2} st} R^{-2s-2t} \int_0^\infty r_R^{n_{pl_p}^R - l_p + 2s} e^{-\zeta_{pl_p}^R r_R} dr_R \\ & \times \int_{|r_R - R|}^{r_R + R} r_S^{n_{al_a}^S - l_a + 2t} e^{-\zeta_{al_a}^S r_S} dr_S. \end{aligned} \quad (3.283)$$

La Ec. 3.283 permite definir las integrales generales,

$$\chi^{IV}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = \int_0^\infty r_1^{n_1} e^{-\zeta_1 r_1} dr_1 \int_{|r_1 - R|}^{r_1 + R} r_2^{n_2} e^{-\zeta_2 r_2} dr_2, \quad (3.284)$$

obteniendo la expresión simplificada

$$\begin{aligned} S_{pm_p am_a}^{RS} &= (-1)^{l_p} 2\pi N_{pl_p}^R N_{al_a}^S R^{l_p + l_a - 1} \sum_{\alpha=|l_p - l_a|}^{l_p + l_a} T_{l_p m_p l_a m_a}^\alpha(\hat{R}) \sum_{s=0}^{\lambda/2} \sum_{t=0}^{\lambda/2 - s} D_{l_p l_a \alpha \frac{\lambda}{2} st} \\ & \times R^{-2s-2t} \chi^{IV}(n_{pl_p}^R - l_p + 2s, n_{al_a}^S - l_a + 2t, \zeta_{pl_p}^R, \zeta_{al_a}^S; R). \end{aligned} \quad (3.285)$$

A su vez, la Ec. 3.285 permite definir las integrales radiales monocéntricas

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(m)}(l_3; n_1, l_1, \zeta_1, n_2, l_2, \zeta_2; R) &= \sum_{s=0}^{s_m} \sum_{t=0}^{s_m - s} D_{l_1 l_2 l_3 s_m st} R^{-2s-2t} \\ & \times \chi^{IV}(n_1 - l_1 + 2s, n_2 - l_2 + 2t, \zeta_1, \zeta_2; R), \end{aligned} \quad (3.286)$$

donde $s_m = \left(\frac{\lambda + 2m}{2}\right)$. Por tanto, la Ec. 3.285 puede aún simplificarse a la expresión

$$\begin{aligned} S_{pm_p am_a}^{RS} &= (-1)^{l_p} 2\pi N_{pl_p}^R N_{al_a}^S R^{l_p + l_a - 1} \sum_{\alpha=|l_p - l_a|}^{l_p + l_a} T_{l_p m_p l_a m_a}^\alpha(\hat{R}) \\ & \times \mathcal{A}^{(0)}(\alpha; n_{pl_p}^R, l_p, \zeta_{pl_p}^R, n_{al_a}^S, l_a, \zeta_{al_a}^S; R). \end{aligned} \quad (3.287)$$

Como se puede comprobar, la integral de solapamiento bicéntrica consta de una parte radial, la debida a la integral $\mathcal{A}^{(0)}$, y otra angular, la debida al coeficiente $T_{l_p m_p l_a m_a}^\alpha$.

3.4.2. Integral de Coulomb bicéntrica

En esta Subsección abordaremos la empresa de encontrar una expresión analítica para la integral de Coulomb bicéntrica,

$$C_{pm_p qm_q, am_a bm_b}^{RS} = \left\langle \varphi_{pl_p m_p}^R(\vec{r}_R) \varphi_{al_a m_a}^S(\vec{r}_S) \middle| r_{12}^{-1} \middle| \varphi_{ql_q m_q}^R(\vec{r}_R) \varphi_{bl_b m_b}^S(\vec{r}_S) \right\rangle, \quad (3.288)$$

donde $\vec{r}_R = \vec{r}_1 - \vec{r}^R$ y $\vec{r}_S = \vec{r}_2 - \vec{r}^S$. Desarrollando las funciones de base en términos de los STO y los armónicos esféricos reales, la ecuación anterior puede escribirse como

$$C_{pm_pqm_q,am_abm_b}^{RS} = \int \int \chi_{pl_p}^R(r_R) S_{l_p m_p}(\hat{r}_R) \chi_{ql_q}^R(r_R) S_{l_q m_q}(\hat{r}_R) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \times \chi_{al_a}^S(r_S) S_{l_a m_a}(\hat{r}_S) \chi_{bl_b}^S(r_S) S_{l_b m_b}(\hat{r}_S) d\vec{r}_R d\vec{r}_S. \quad (3.289)$$

Esta integral se puede simplificar aún más haciendo uso de las definiciones

$$\chi_1^R(r_R) = \chi_{pl_p}^R(r_R) \chi_{ql_q}^R(r_R) = N_{pq}^R r_R^{n_{pq}^R - 2} e^{-\zeta_{pq}^R r_R}, \quad (3.290)$$

$$\chi_2^S(r_S) = \chi_{al_a}^S(r_S) \chi_{bl_b}^S(r_S) = N_{ab}^S r_S^{n_{ab}^S - 2} e^{-\zeta_{ab}^S r_S}, \quad (3.291)$$

y de la propiedad

$$S_{l_1 m_1}(\hat{r}) S_{l_2 m_2}(\hat{r}) = \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sum_{m_3=-l_3}^{l_3} d_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3 m_3} S_{l_3 m_3}(\hat{r}), \quad (3.292)$$

con lo que se obtiene

$$C_{pm_pqm_q,am_abm_b}^{RS} = \sum_{l_1=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \sum_{l_2=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} d_{l_p m_p l_q m_q}^{l_1 m_1} d_{l_a m_a l_b m_b}^{l_2 m_2} 4\pi C^{RS}, \quad (3.293)$$

donde

$$C^{RS} = \frac{1}{4\pi} \int \int \frac{\chi_1^R(r_R) S_{l_1 m_1}(\hat{r}_R) \chi_2^S(r_S) S_{l_2 m_2}(\hat{r}_S)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_R d\vec{r}_S. \quad (3.294)$$

Para evaluar la integral de la ecuación anterior utilizaremos la EB de Kay, Todd y Silverstone, desarrollada previamente en la Subsección 2.4.2 del Capítulo 2. Introduciendo esta EB en la integral de Coulomb entre distribuciones de carga, Ec. 3.294, es inmediato obtener³⁹

$$C^{RS} = (-1)^{l_1} \int_0^\infty dr_R \chi_1^R(r_R) r_R^2 \int_0^\infty dr_S \chi_2^S(r_S) r_S^2 \times \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}) V_{l_1 l_2 l_3}(r_R, r_S, R), \quad (3.295)$$

sin más que tener en cuenta la ortonormalidad que presentan los armónicos esféricos reales.

³⁹Utilizamos la Ec. 2.143 donde sustituimos $\hat{r}_A \rightarrow \hat{r}_R$, $\hat{r}_B \rightarrow \hat{r}_S$ y $L \rightarrow l_3$.

Para evaluar la integral C^{RS} la dividimos según

$$C^{RS} = C_1^{RS} + 2 \left(C_1^{RS,I} + C_2^{RS,II} + C_3^{RS,III} \right) + C_1^{RS,IV} + C_2^{RS,IV} + C_3^{RS,IV}, \quad (3.296)$$

donde⁴⁰

$$C_1^{RS} = (-1)^{l_1} \iint dr_R dr_S \chi_1^R(r_R) r_R^2 \chi_2^S(r_S) r_S^2 \times \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}) V_{l_1 l_2 l_3}^1(r_R, r_S, R), \quad (3.297)$$

y⁴¹

$$C_i^{RS,X} = (-1)^{l_1} \iint dr_R dr_S \chi_1^R(r_R) r_R^2 \chi_2^S(r_S) r_S^2 \times \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}) F_i^X(r_R, r_S, R). \quad (3.298)$$

Comenzaremos por C_1^{RS} . Sustituyendo el valor de $V_{l_1 l_2 l_3}^1$ se obtiene

$$C_1^{RS} = 2\pi N_{pq}^R N_{ab}^S (-1)^{l_1+1} \iint_{IV} dr_R dr_S e^{-\zeta_{pq}^R r_R} r_R^{n_{pq}^R} e^{-\zeta_{ab}^S r_S} r_S^{n_{ab}^S} \times \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}) \times \sum_{s=0}^{s_1} \sum_{t=0}^{s_1-s} D_{l_1 l_2 l_3 s_1 s t} R^{2s_1-2s-2t-l_3-1}, \quad (3.299)$$

donde se ha utilizado la definición de las funciones $\chi_1^R(r_R)$ y $\chi_2^S(r_S)$, Ecs. 3.290 y 3.291, respectivamente. Recordando, a su vez, la definición de la integral χ^{IV} , se obtiene

$$C_1^{RS} = 2\pi N_{pq}^R N_{ab}^S (-1)^{l_1+1} \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}) \sum_{s=0}^{s_1} \sum_{t=0}^{s_1-s} D_{l_1 l_2 l_3 s_1 s t} R^{2s_1-2s-2t-l_3-1} \times \chi^{IV}(n_{pq}^R - l_1 + 2s - 1, n_{ab}^S - l_2 + 2t - 1, \zeta_{pq}^R, \zeta_{ab}^S; R). \quad (3.300)$$

⁴⁰La función $V_{l_1 l_2 l_3}^1$ se definió mediante la Ec. 2.164.

⁴¹La función $F_i^X(r_R, r_S, R)$ se relaciona con la función análoga $F^X(r_i, r_j, r_k)$, definida mediante la Ec. 2.177. Para ello, basta tener presente las equivalencias: (a) $F_1^X(r_R, r_S, R) = F^X(r_R, r_S, R)$; (b) $F_2^X(r_R, r_S, R) = F^X(r_S, R, r_R)$; y (c) $F_3^X(r_R, r_S, R) = F^X(R, r_R, r_S)$.

Si, a continuación, utilizamos la definición de la integral radial monocéntrica $\mathcal{A}^{(m)}$, se puede escribir

$$C_1^{RS} = 2\pi N_{pq}^R N_{ab}^S (-1)^{l_1+1} R^{l_1+l_2+1} \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}) \times \mathcal{A}^{(1)}(l_3; n_{pq}^R - 1, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S - 1, l_2, \zeta_{ab}^S; R), \quad (3.301)$$

que será la expresión final para este término.

A continuación evaluaremos de forma general el resto de términos. Cuando $i = 1$, sustituyendo en la expresión 3.298,

$$C_1^{RS,X} = 2\pi N_{pq}^R N_{ab}^S (-1)^{l_1} \iint_X dr_R dr_S e^{-\zeta_{pq}^R r_R r_R^{n_{pq}^R - l_1 - 1}} e^{-\zeta_{ab}^S r_S r_S^{n_{ab}^S + l_2}} \times \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}) \Delta_{l_2 l_3} R^{l_3} \delta_{l_1, l_2 + l_3}, \quad (3.302)$$

y, generalizando la definición de la integral χ^{IV} a otros recintos de integración,

$$\chi^X(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = \iint_X dr_1 dr_2 r_1^{n_1} r_2^{n_2} e^{-\zeta_1 r_1} e^{-\zeta_2 r_2}, \quad (3.303)$$

se obtiene

$$C_1^{RS,X} = 2\pi \Delta_{l_2 |l_1 - l_2|} N_{pq}^R N_{ab}^S (-1)^{l_1} \chi^X(n_{pq}^R - l_1 - 1, n_{ab}^S + l_2, \zeta_{pq}^R, \zeta_{ab}^S; R) \times R^{|l_1 - l_2|} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{|l_1 - l_2|}(\hat{R}) \delta_{l_1 - l_2, |l_1 - l_2|}. \quad (3.304)$$

En esta ecuación se ha resuelto el símbolo delta de Kronecker $\delta_{l_1, l_2 + l_3}$ notando que l_3 sólo puede tomar el valor $l_1 - l_2$ cuando $l_1 \geq l_2$, o, lo que es lo mismo, $l_1 - l_2 = |l_1 - l_2|$. En el caso de $i = 2$, los papeles de 1 y 2 se intercambian, y únicamente se tienen contribuciones distintas de cero cuando $l_2 - l_1 = |l_1 - l_2|$, con lo que, procediendo del mismo modo que en el caso anterior,

$$C_2^{RS,X} = 2\pi \Delta_{l_1 |l_1 - l_2|} N_{pq}^R N_{ab}^S (-1)^{l_1} \chi^X(n_{pq}^R + l_1, n_{ab}^S - l_2 - 1, \zeta_{pq}^R, \zeta_{ab}^S; R) \times R^{|l_1 - l_2|} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{|l_1 - l_2|}(\hat{R}) \delta_{l_2 - l_1, |l_1 - l_2|}. \quad (3.305)$$

Por último, en el caso $i = 3$ siempre se tiene el valor $l_3 = l_1 + l_2$, el límite superior de la suma en l_3 , y se obtiene

$$C_3^{RS,X} = 2\pi \Delta_{l_1 l_2} N_{pq}^R N_{ab}^S (-1)^{l_1} \chi^X(n_{pq}^R + l_1, n_{ab}^S + l_2, \zeta_{pq}^R, \zeta_{ab}^S; R) \times R^{-(l_1 + l_2 + 1)} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1 + l_2}(\hat{R}). \quad (3.306)$$

Es importante notar que, con las bases habitualmente empleadas, $n_{pl_p}^R \geq l_p + 1$, por lo que $n_{pq}^R = n_{pl_p}^R + n_{ql_q}^R \geq l_p + l_q + 2$, y, como el máximo valor de l_1 es $l_p + l_q$, $n_{pq}^R - l_1 - 1 \geq 1$, y análogamente $n_{ab}^S - l_2 - 1 \geq 1$, es decir, los argumentos de las funciones χ^X son siempre positivos. Esto implica que las integrales están siempre bien definidas, es decir, que son convergentes en cualquiera de los recintos.

Para concluir esta Subsección, reuniremos en una única expresión los distintos resultados intermedios, a fin de obtener la expresión analítica para las integrales de Coulomb bicéntricas. Para ello, definiremos los coeficientes angulares

$$D_{l_1 l_2 l_3}(\hat{R}) = \sum_{m_1 m_2} d_{l_p m_p l_q m_q}^{l_1 m_1} d_{l_a m_a l_b m_b}^{l_2 m_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}), \quad (3.307)$$

en los que se han omitido las dependencias de los números cuánticos l y m de las cuatro funciones de base de partida. Además, definiremos también las integrales radiales

$$\begin{aligned} \mathcal{B}(n_1, l_1, \zeta_1; n_2, l_2, \zeta_2; R) &= \Delta_{l_1 l_2} (2\chi^{\text{III}}(n_1 + l_1, n_2 + l_2, \zeta_1, \zeta_2; R) \\ &\quad + \chi^{\text{IV}}(n_1 + l_1, n_2 + l_2, \zeta_1, \zeta_2; R)) \end{aligned} \quad (3.308)$$

y

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(n_1, l_1, \zeta_1; n_2, l_2, \zeta_2; R) &= \\ &\delta_{l_1 - l_2, |l_1 - l_2|} \Delta_{l_2 |l_1 - l_2|} (2\chi^{\text{I}}(n_1 - l_1 - 1, n_2 + l_2, \zeta_1, \zeta_2; R) \\ &\quad + \chi^{\text{IV}}(n_1 - l_1 - 1, n_2 + l_2, \zeta_1, \zeta_2; R)) \\ &+ \delta_{l_2 - l_1, |l_1 - l_2|} \Delta_{l_1 |l_1 - l_2|} (2\chi^{\text{II}}(n_1 + l_1, n_2 - l_2 - 1, \zeta_1, \zeta_2; R) \\ &\quad + \chi^{\text{IV}}(n_1 + l_1, n_2 - l_2 - 1, \zeta_1, \zeta_2; R)). \end{aligned} \quad (3.309)$$

Con estas definiciones, la integral de Coulomb bicéntrica puede escribirse como

$$\begin{aligned} C_{pm_p am_a, qm_q bm_b}^{RS} &= 8\pi^2 N_{pq}^R N_{ab}^S (-1)^{l_p + l_q} \sum_{l_1 = |l_p - l_q|}^{l_p + l_q} \sum_{l_2 = |l_a - l_b|}^{l_a + l_b} \left\{ -R^{l_1 + l_2 + 1} \right. \\ &\quad \times \left[\sum_{l_3 = |l_1 - l_2|}^{l_1 + l_2} D_{l_1 l_2 l_3}(\hat{R}) \mathcal{A}^{(1)}(l_3; n_{pq}^R - 1, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S - 1, l_2, \zeta_{ab}^S; R) \right] \\ &\quad + R^{-(l_1 + l_2 + 1)} D_{l_1 l_2 (l_1 + l_2)}(\hat{R}) \mathcal{B}(n_{pq}^R, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S, l_2, \zeta_{ab}^S; R) \\ &\quad \left. + R^{|l_1 - l_2|} D_{l_1 l_2 |l_1 - l_2|}(\hat{R}) \mathcal{C}(n_{pq}^R, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S, l_2, \zeta_{ab}^S; R) \right\}, \end{aligned} \quad (3.310)$$

donde se ha hecho uso de que l_1 tiene siempre la misma paridad que $l_p + l_q$ para transformar $(-1)^{l_1}$ en $(-1)^{l_p + l_q}$.

3.4.3. Integral de atracción nuclear bicéntrica

La integral de atracción bicéntrica se define como

$$Z_{pm_p, qm_q}^{RS} = -Z_S \left\langle \varphi_{pl_p m_p}^R(\vec{r}_R) \left| r_S^{-1} \right| \varphi_{ql_q m_q}^R(\vec{r}_R) \right\rangle. \quad (3.311)$$

El operador $r_S^{-1} = |\vec{r} - \vec{r}^S|^{-1}$ puede reescribirse de forma alternativa como $|\vec{r}_R - \vec{R}|^{-1}$, es decir, centrado en el sistema de referencia del centro R al que pertenecen las funciones de base.

Para resolver la integral emplearemos el desarrollo de Laplace para el operador $|\vec{r}_R - \vec{R}|^{-1}$:

$$|\vec{r}_R - \vec{R}|^{-1} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \sum_{m=-l}^l S_{lm}(\hat{r}_R) S_{lm}(\hat{R}). \quad (3.312)$$

Así, se puede integrar por separado la parte angular y la parte radial,

$$Z_{pm_p, qm_q}^{RS} = -Z_S \sum_{l=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \frac{4\pi}{2l+1} T_{l_p m_p l_q m_q}^l(\hat{R}) I_{lpq}^R(R), \quad (3.313)$$

donde hemos utilizado las reglas de selección de las coeficientes de Gaunt presentes en el coeficiente $T_{l_p m_p l_q m_q}^l$ y hemos definido la integral radial,

$$I_{lpq}^R(R) = \int_0^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \chi_{pl_p}^R(r_R) \chi_{ql_q}^R(r_R) r_R^2 dr_R. \quad (3.314)$$

A fin de resolver los discriminantes $r_{>}$ y $r_{<}$ presentes en la integral radial, es conveniente separar la misma en dos dominios,

$$\begin{aligned} I_{k pq}^R(R) &= R^{-l-1} \int_0^R \chi_{pl_p}^R(r_R) \chi_{ql_q}^R(r_R) r_R^{2+l} dr_R \\ &\quad + R^l \int_R^{\infty} \chi_{pl_p}^R(r_R) \chi_{ql_q}^R(r_R) r_R^{1-l} dr_R. \end{aligned} \quad (3.315)$$

Las integrales que aparecen son ubicuas en el tratamiento de STO, por lo que la ecuación anterior se transforma en

$$\begin{aligned} I_{lpq}^R(R) &= N_{pq}^R \frac{(n_{pq}^R + l)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R + l + 1}} R^{-l-1} \left[1 - e^{-\zeta_{pq}^R R} \sum_{t=0}^{n_{pq}^R + l} \frac{(\zeta_{pq}^R R)^t}{t!} \right] \\ &\quad + N_{pq}^R \frac{(n_{pq}^R - l - 1)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R - l}} R^l e^{-\zeta_{pq}^R R} \sum_{t=0}^{n_{pq}^R - l - 1} \frac{(\zeta_{pq}^R R)^t}{t!}. \end{aligned} \quad (3.316)$$

Teniendo en cuenta la definición de la función

$$\mu_n(x) = \left(-\frac{d}{dx}\right)^n \frac{e^{-x}}{x} = \sum_{s=0}^n \frac{n!}{(n-s)!} \frac{e^{-x}}{x^{s+1}}, \quad (3.317)$$

es posible reescribir este resultado como

$$\begin{aligned} I_{lpq}^R(R) &= N_{pq}^R \frac{(n_{pq}^R + l)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R + l + 1}} R^{-l-1} \\ &\quad + N_{pq}^R R^{n_{pq}^R} \left[\mu_{n_{pq}^R - l - 1}(\zeta_{pq}^R R) - \mu_{n_{pq}^R + l}(\zeta_{pq}^R R) \right]. \end{aligned} \quad (3.318)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la integral de atracción nuclear bicéntrica, Ec. 3.313, obtenemos finalmente

$$\begin{aligned} Z_{pm_p, qm_q}^{RS} &= -Z^S N_{pq}^R \sum_{l=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \frac{4\pi}{2l+1} T_{l_p m_p l_q m_q}^l(\hat{R}) \left\{ \frac{(n_{pq}^R + l)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R + l + 1}} R^{-l-1} \right. \\ &\quad \left. + R^{n_{pq}^R} \left[\mu_{n_{pq}^R - l - 1}(\zeta_{pq}^R R) - \mu_{n_{pq}^R + l}(\zeta_{pq}^R R) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.319)$$

Al igual que sucedía con la integral de Coulomb bicéntrica, la integral de atracción nuclear bicéntrica presenta un término de largo rango, que decrece con la distancia como R^{-l-1} . Este término se separará de la integral, pasando a formar parte de la interacción multipolar entre iones, junto con sus análogos en las integrales de Coulomb.

3.4.4. Evaluación de las integrales χ y detalles computacionales

En las Subsecciones precedentes se han definido las integrales

$$\chi^X(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = \int \int_X r_1^{n_1} r_2^{n_2} e^{-\zeta_1 r_1} e^{-\zeta_2 r_2} dr_1 dr_2, \quad X = \text{I, II, III, IV} \quad (3.320)$$

donde el superíndice X indica una de las cuatro regiones definidas en la Fig. 2.11. Es interesante notar cómo se cumple la relación

$$\chi^X(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = \left(-\frac{\partial}{\partial \zeta_1}\right)^{n_1} \left(-\frac{\partial}{\partial \zeta_2}\right)^{n_2} \chi^X(0, 0, \zeta_1, \zeta_2; R), \quad (3.321)$$

que permite simplificar las integrales a evaluar. El valor de las integrales $\chi^X(0, 0, \zeta_1, \zeta_2; R)$ en las diferentes regiones viene dado por las expresiones:

$$\chi^I(0, 0, \zeta_1, \zeta_2; R) = \frac{e^{-\zeta_1 R}}{\zeta_1(\zeta_1 + \zeta_2)}, \quad (3.322)$$

$$\chi^{\text{II}}(0, 0, \zeta_1, \zeta_2; R) = \frac{e^{-\zeta_2 R}}{\zeta_2(\zeta_1 + \zeta_2)}, \quad (3.323)$$

$$\chi^{\text{III}}(0, 0, \zeta_1, \zeta_2; R) = \frac{1}{\zeta_1 \zeta_2} + \frac{e^{-\zeta_1 R}}{\zeta_1(\zeta_1 - \zeta_2)} + \frac{e^{-\zeta_2 R}}{\zeta_2(\zeta_2 - \zeta_1)}, \quad (3.324)$$

$$\chi^{\text{I}}(0, 0, \zeta_1, \zeta_2; R) = \frac{4(e^{-\zeta_2 R} - e^{-\zeta_1 R})}{(\zeta_1 + \zeta_2)(\zeta_1 - \zeta_2)}. \quad (3.325)$$

A partir de las ecuaciones anteriores se pueden alcanzar las expresiones finales:

$$\chi^{\text{I}}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = R^{n_1+n_2+2} \sum_{u=0}^{n_1} \binom{n_1}{u} \frac{N_u! \mu_u(\zeta_1 R)}{(2\alpha)^{N_u+1}}, \quad (3.326)$$

$$\chi^{\text{II}}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = R^{n_1+n_2+2} \sum_{u=0}^{n_2} \binom{n_2}{u} \frac{N_u! \mu_u(\zeta_2 R)}{(2\alpha)^{N_u+1}}, \quad (3.327)$$

$$\begin{aligned} \chi^{\text{III}}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) &= \frac{n_1! n_2!}{\zeta_1^{n_1+1} \zeta_2^{n_2+1}} \\ &+ (-1)^{n_2} R^{n_1+n_2+2} \left[\sum_{u=0}^{n_1} \binom{n_1}{u} \frac{N_u! \mu_u(\zeta_1 R)}{(2\beta)^{N_u+1}} \right. \\ &\left. - \sum_{u=0}^{n_2} (-1)^u \binom{n_2}{u} \frac{N_u! \mu_u(\zeta_2 R)}{(2\beta)^{N_u+1}} \right], \quad (3.328) \end{aligned}$$

$$\chi^{\text{IV}}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = R^{n_1+n_2+2} \sum_{u=0}^{n_1+n_2} C_{n_1 n_2 u} \mu_{n_1+n_2-u}(\alpha) \nu_u(\beta). \quad (3.329)$$

En estas expresiones hemos definido los parámetros $\alpha = \frac{1}{2}(\zeta_1 + \zeta_2)R$, $\beta = \frac{1}{2}(\zeta_1 - \zeta_2)R$, $N_u = n_1 + n_2 - u$, definido la función

$$\nu_n(x) = \left(\frac{d}{dx} \right)^n \frac{\sinh x}{x}, \quad (3.330)$$

y el coeficiente

$$C_{n_1 n_2 u} = \frac{1}{2^{n_1+n_2}} \sum_{s=\max(u-n_2, 0)}^{\min(u, n_1)} (-1)^s \binom{n_1}{s} \binom{n_2}{u-s}, \quad (3.331)$$

además de tener presente la definición de la función μ_n , descrita mediante la Ec. 3.317. Las integrales χ^{I} , χ^{II} y χ^{IV} son convergentes para cualesquiera ζ_1 y ζ_2 positivos. Sin embargo, la integral χ^{III} es divergente cuando $|\zeta_1 - \zeta_2| \rightarrow 0$.

No obstante, el formalismo que hemos desarrollado presenta la propiedad

$$\sum_{i=I}^{IV} \chi^i(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = \frac{n_1!n_2!}{\zeta_1^{n_1+1}\zeta_2^{n_2+1}} = F(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2). \quad (3.332)$$

Por tanto, la integral χ^{III} puede ser evaluada en todos los casos mediante la relación

$$\begin{aligned} \chi^{III}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) &= F(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2) - \chi^I(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) \\ &\quad - \chi^{II}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) - \chi^{IV}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) \end{aligned} \quad (3.333)$$

que es estable para $|\zeta_1 - \zeta_2| \rightarrow 0$. Además, cuando $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$, la fórmula para χ^{III} se reduce a la expresión

$$\chi^{III}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = F(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2) - \frac{R^{n_1+n_2+2}n_1!n_2!\mu_{n_1+n_2+1}(\zeta R)}{(n_1 + n_2 + 1)!}. \quad (3.334)$$

Es interesante notar cómo todas las integrales χ , excepto χ^{III} , decaen exponencialmente con la distancia R debido a la presencia de la función μ_n en sus expresiones. Por su parte, la integral χ^{III} es la única que presenta contribuciones de largo rango debido a la función $F(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2)$, que es independiente de R . Veremos más adelante que esta función se trata mejor por separado.

En los párrafos precedentes hemos encontrado expresiones analíticas para las integrales básicas χ . Además, en estas expresiones se necesita evaluar las funciones μ_n y ν_n . En las Ecs. 3.317 y 3.330 hemos presentado fórmulas cerradas para las mismas. Sin embargo, el uso de fórmulas cerradas puede dar lugar a inestabilidades numéricas, además de ser poco eficiente cuando, como suele ser el caso, son necesarias todas las funciones μ_n y ν_n hasta un valor de n dado. En este caso, es más adecuado emplear relaciones de recurrencia estables. De este modo, para evaluar la función $\mu_n(x)$ para $x > 0$ se utiliza la relación de recurrencia ascendente

$$\mu_{n+1}(x) = \frac{n+1}{x}\mu_n(x) + \mu_0(x), \quad (3.335)$$

donde $\mu_0(x) = e^{-x}/x$. Por su parte, para la evaluación de la función $\nu_n(x)$ se utilizará un algoritmo basado en las relaciones de recurrencia propuestas por Hierse y Oppeneer [172,173]. Así, cuando el índice n de la función es menor que $|x|$, la recurrencia ascendente

$$\nu_n(x) = \frac{1}{x} [\cosh x - n\nu_{n-1}(x)] \quad (3.336)$$

$$\nu_{n+1}(x) = \frac{1}{x} [\sinh x - (n+1)\nu_n(x)], \quad (3.337)$$

con n impar es estable, y se tomará como punto de partida para la recursión

$$\nu_0(x) = \frac{\operatorname{senh}x}{x}. \quad (3.338)$$

Sin embargo, para valores del índice n mayores que el valor absoluto de las variables la recurrencia estable es la descendente

$$\nu_n(x) = \frac{1}{n+1} [\cosh x - x\nu_{n+1}(x)] \quad (3.339)$$

$$\nu_{n-1}(x) = \frac{1}{n} [\operatorname{senh}x - x\nu_n(x)] \quad (3.340)$$

con n par. El valor de referencia será el correspondiente al mayor índice necesario, m , que se evaluará como

$$\nu_m(x) = \begin{cases} \cosh x u_m^{(1)}(x) - \operatorname{senh}x u_m^{(2)}(x) & m \text{ par,} \\ \operatorname{senh}x u_m^{(1)}(x) - \cosh x u_m^{(2)}(x) & m \text{ impar,} \end{cases} \quad (3.341)$$

donde

$$u_m^{(1)}(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{m!}{(m+2j+1)!} x^{2j}, \quad (3.342)$$

$$u_m^{(2)}(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{m!}{(m+2j+2)!} x^{2j+1}, \quad (3.343)$$

son dos sumas convergentes cuando $m \geq |x|$. Quedan sin embargo dos casos más por considerar. En primer lugar,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{senh}x}{x} = 1, \quad (3.344)$$

mientras que las reglas de recurrencia dejan de ser válidas al pronosticar valores indeterminados. Este caso aparece en la integral χ^{III} cuando $\zeta_1 = \zeta_2$, y resolviendo dicha integral con esta restricción se obtiene una fórmula idéntica a la 3.328, siempre que se defina

$$\nu_u(0) = \begin{cases} \frac{1}{u+1} & u \text{ par,} \\ 0 & u \text{ impar.} \end{cases} \quad (3.345)$$

Por último, cuando R es muy grande, los valores de β en la integral χ^{III} pueden desbordar las funciones hiperbólicas. En este caso, es conveniente transferir el factor $e^{-\alpha}$ de la función μ a la ν , con lo que las exponenciales a evaluar serán las de $\beta - \alpha$ y $-\alpha - \beta$. Como por definición $\alpha > |\beta|$, se

garantiza que las exponenciales a evaluar son números menores que 1, al tiempo que la función μ sigue convergiendo ($\alpha \gg 1$ para distancias grandes). De este modo se puede evaluar la función ν para cualesquiera valores de índice y argumento, sin ningún problema numérico: todas las relaciones de recurrencia son estables en este esquema, las series infinitas convergen muy rápidamente, y los únicos posibles motivos de desbordamiento se han tratado de forma adecuada.

Otro apartado importante surge con la evaluación de la integral radial monocéntrica $\mathcal{A}^{(m)}$, definida mediante la Ec. 3.286. Así, es posible aumentar la eficiencia de su computación reduciendo el número de sumatorios a evaluar. Para ello, comencemos sustituyendo la Ec. 3.329 en la Ec. 3.286 para obtener

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(m)}(l_3; n_1, l_1, \zeta_1; n_2, l_2, \zeta_2; R) &= R^{N_{\max}+2} \sum_{s=0}^{s_m} \sum_{t=0}^{s_m-s} D_{l_1 l_2 l_3 s_m s t} \\ &\times \sum_{u=0}^{N_{\max}+2s+2t} C_{(n_1+2s-l_1)(n_2+2t-l_2)u} \mu_{N_{\max}+2s+2t-u}(\alpha) \nu_u(\beta), \end{aligned} \quad (3.346)$$

donde $N_{\max} = n_1 + n_2 - l_1 - l_2$. La suma doble sobre s y t , que recorre el triángulo superior izquierdo de una matriz cuadrada $s_m \times s_m$, puede recorrerse también en sentido diagonal como un sumatorio externo sobre los posibles valores de $r = s+t$, y otro sumatorio interno sobre los valores de s compatibles con los valores previos de r , es decir, $s = 0, \dots, r$; $t = r - s$. Desarrollando el valor del coeficiente D se puede reorganizar la ecuación anterior como sigue:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(m)}(l_3; n_1, l_1, \zeta_1; n_2, l_2, \zeta_2; R) &= R^{N_{\max}+2} \sum_{r=0}^{s_m} B_{(s_m-r)l_3} \sum_{u=0}^{N_{\max}+2r} \mu_{N_{\max}+2r-u}(\alpha) \\ &\times \nu_u(\beta) E(l_1, n_1 - l_1, l_2, n_2 - l_2, r, u), \end{aligned} \quad (3.347)$$

donde se ha definido el coeficiente B

$$B_{ab} = [(2a)!!(2a - 2b - 1)!!]^{-1}, \quad (3.348)$$

así como el coeficiente E

$$E(l_1, n_1, l_2, n_2, r, u) = \sum_{s=0}^r C_{(n_1+2s)(n_2+2r-2s)u} B_{sl_1} B_{(r-s)l_2}. \quad (3.349)$$

Estos coeficientes únicamente dependen de números naturales, por lo que pueden precomputarse al comienzo del programa `gPI` y almacenarse en forma compacta para su posterior uso en el cálculo de las integrales. Adicionalmente, hemos encontrado que el coeficiente $E(l_1, n_1 - l_1, l_2, n_2 - l_2, r, u)$ se anula

cuando $u < 2r - l_1 - l_2$ y $s_m \leq l_1 + l_2$. De este modo, el límite inferior del sumatorio sobre u en la Ec. 3.347 puede sustituirse por $u_{\min} = \max(2r - l_1 - l_2, 0)$ cuando $s_m \leq l_1 + l_2$, tal y como acontece con las integrales de solapamiento bicéntricas donde el valor máximo de s_0 es $l_1 + l_2$. En las integrales de Coulomb ($m = 1$), el límite inferior de u será nulo solamente cuando $r = s_m = l_1 + l_2 + 1$, esto es, cuando $l_3 = l_1 + l_2$.

No podemos concluir esta sección sin aclarar antes una última cuestión. Tal y como hemos definido la función μ_n , Ec. 3.317, las integrales de solapamiento bicéntrico, de Coulomb bicéntrica y de atracción nuclear bicéntrica divergen cuando $R \rightarrow 0$. Aunque podrían buscarse definiciones alternativas a esta función, así como otras diversas técnicas para eludir estas inestabilidades, sólo servirían para confirmar la robustez de nuestros algoritmos. Sin embargo, una distancia interatómica tan pequeña como para producir estas inestabilidades en nuestras fórmulas estándar es altamente improbable en cálculos químico-físicos realistas. Por esta razón, hemos considerado más apropiado advertir a los usuarios del programa gPI que las integrales se transformarán en monocéntricas si $R < R_{\text{corte}} \simeq 0,1 a_0$. Recordemos que el modelo gPI ha sido ideado para cálculos en sistemas iónicos, donde es más relevante la estabilidad en el límite $R \rightarrow \infty$. Además, para este límite nuestros algoritmos son altamente estables.

3.5. Evaluación de las matrices de integrales bicéntricas

En la Subsección 3.3.2 se desarrollaron expresiones para las matrices $\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{RS}$, $\mathbf{V}_{\text{el}}^{RS}$, $\mathbf{V}_{\text{ex}}^{RS}$ y $\mathbf{V}_{\text{pl}}^{RS}$, que componen la matriz de integrales bicéntricas del hamiltoniano efectivo, \mathbf{V}^{RS} . Además, pudo comprobarse como sólo es necesario evaluar tres integrales bicéntricas en el método gPI: la de solapamiento bicéntrica, $S_{pm_p am_a}^{RS}$, la de Coulomb bicéntrica, $C_{pm_p am_a, qm_q bm_b}^{RS}$, y, finalmente, la de atracción nuclear bicéntrica, Z_{pm_p, qm_q}^{RS} . Las Subsecciones 3.4.1, 3.4.2 y 3.4.3 se dedicaron a encontrar expresiones analíticas para estas integrales.

Para evaluar la matriz de integrales monoeléctricas de un ión R , Ec. 3.192, debemos sumar todas las contribuciones \mathbf{V}^{RS} con el resto de iones congelados que componen el sistema. El modelo gPI se ha implementado para su utilización con clústeres, cristales y defectos cristalinos. Dado que los dos últimos sistemas son, por definición, de tamaño infinito, aparecerán sumas infinitas, con los consiguientes problemas de convergencia. El tratamiento de estas sumas hará surgir conceptos interesantes relacionados fundamentalmente con las interacciones interiónicas, como son los de interacciones de

corto y largo rango, así como el de interacciones multipolares.⁴²

En las Subsecciones 3.5.1, 3.5.2 y 3.5.3 se lleva a cabo la tarea, aparentemente simple, de reunir las expresiones para las integrales bicéntricas con las de las matrices $\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{RS}$, $\mathbf{V}_{\text{el}}^{RS}$, $\mathbf{V}_{\text{ex}}^{RS}$ y $\mathbf{V}_{\text{pl}}^{RS}$. Sin embargo, esta apariencia desaparece al considerar la necesidad de separar, cuando sea necesario, las matrices en contribuciones de corto y largo rango, para un mejor tratamiento posterior de las sumas infinitas. Además, conviene tratar de relacionar entre sí los coeficientes que intervienen en estas integrales, de modo que se evalúe el menor número posible de términos en un cálculo gPI.

3.5.1. Matrices de cambio y proyección

Las matrices de los operadores de cambio y proyección, $\mathbf{V}_{\text{ex}}^{RS}$ y $\mathbf{V}_{\text{pl}}^{RS}$, se pueden agrupar en una única matriz, de modo que

$$(\mathbf{V}_{\text{xp}}^{RS})_{\Gamma pq} = \sum_{\Gamma' ab} (P_{\Gamma' ab}^S - A_{\Gamma' ab}^S) O_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS}. \quad (3.350)$$

A su vez, las integrales básicas $O_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS}$ se definen en términos de las integrales de solapamiento bicéntricas mediante la Ec. 3.251,

$$\begin{aligned} O_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} &= \sum_{m_p m_q m_a m_b} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} U_{m_a m_b}^{S, \Gamma' ab} \\ &\times \left\{ S_{pm_p am_a}^{RS} S_{qm_q bm_b}^{RS} + S_{pm_p bm_b}^{RS} S_{qm_q am_a}^{RS} (1 - \delta_{ab}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.351)$$

En la Subsección 3.4.1 se obtuvo una expresión analítica para las integrales de solapamiento bicéntricas,

$$\begin{aligned} S_{pm_p am_a}^{RS} &= (-1)^{l_p} 2\pi N_{pl_p}^R N_{al_a}^S R^{l_p + l_a - 1} \sum'_{l=|l_p - l_a|}^{l_p + l_a} T_{l_p m_p l_a m_a}^l(\hat{R}) \\ &\times \mathcal{A}^{(0)}(l; n_{pl_p}^R, l_p, \zeta_{pl_p}^R, n_{al_a}^S, l_a, \zeta_{al_a}^S; R). \end{aligned} \quad (3.352)$$

Por último, la integral radial monocéntrica $\mathcal{A}^{(m)}$ se evalúa según la Ec. 3.347,

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(m)}(l_3; n_1, l_1, \zeta_1; n_2, l_2, \zeta_2; R) &= R^{N_{\text{max}}+2} \sum_{r=0}^{s_m} B_{(s_m-r)l_3} \sum_{u=0}^{N_{\text{max}}+2r} \mu_{N_{\text{max}}+2r-u}(\alpha) \\ &\times \nu_u(\beta) E(l_1, n_1 - l_1, l_2, n_2 - l_2, r, u), \end{aligned} \quad (3.353)$$

tal y como se mostró en la Subsección 3.4.4.

⁴²Véase la Sección 3.6.

A continuación, definimos el coeficiente

$$B^{l_1 l_2}(\Gamma pq, \Gamma' ab; \hat{R}) = \sum_{m_p m_q m_a m_b} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} U_{m_a m_b}^{S, \Gamma' ab} T_{l_p m_p l_a m_a}^{l_1}(\hat{R}) T_{l_q m_q l_b m_b}^{l_2}(\hat{R}), \quad (3.354)$$

análogo multicéntrico del coeficiente b^k de la sección 3.3.1. Este coeficiente aglutina todas las dependencias angulares, además de incluir la dependencia de los coeficientes de simetría y los coeficientes de Gaunt entre armónicos esféricos reales. Empleando el coeficiente $B^{l_1 l_2}$, la integral básica $O_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS}$ resulta

$$\begin{aligned} O_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} &= N_{pq}^R N_{ab}^S 4\pi^2 (-1)^{l_p + l_q} R^{l_p + l_q + l_a + l_b - 2} \\ &\left\{ \sum'_{l_1 = |l_p - l_a|}^{l_p + l_a} \sum'_{l_2 = |l_q - l_b|}^{l_q + l_b} B^{l_1 l_2}(\Gamma pq, \Gamma' ab; \hat{R}) \right. \\ &\quad \times \mathcal{A}^{(0)}(l_1; n_{pl_p}^R, l_p, \zeta_{pl_p}^R; n_{al_a}^S, l_a, \zeta_{al_a}^S; R) \mathcal{A}^{(0)}(l_2; n_{ql_q}^R, l_q, \zeta_{ql_q}^R; n_{bl_b}^S, l_b, \zeta_{bl_b}^S; R) \\ &+ (1 - \delta_{ab}) \sum'_{l_1 = |l_p - l_b|}^{l_p + l_b} \sum'_{l_2 = |l_q - l_a|}^{l_q + l_a} B^{l_1 l_2}(\Gamma pq, \Gamma' ba; \hat{R}) \\ &\quad \times \mathcal{A}^{(0)}(l_1; n_{pl_p}^R, l_p, \zeta_{pl_p}^R; n_{bl_b}^S, l_b, \zeta_{bl_b}^S; R) \\ &\quad \left. \times \mathcal{A}^{(0)}(l_2; n_{ql_q}^R, l_q, \zeta_{ql_q}^R; n_{al_a}^S, l_a, \zeta_{al_a}^S; R) \right\}. \quad (3.355) \end{aligned}$$

Esta integral se calcula en el programa gPI mediante el algoritmo implementado en la rutina `overlap`. Dado que en ellas intervienen las integrales $\mathcal{A}^{(0)}$, que decaen exponencialmente con la distancia interiónica R , estas integrales se consideran de corto rango, es decir, las sumas extendidas a la red de iones congelados pueden evaluarse por suma directa hasta una convergencia predeterminada, que se alcanzará rápidamente.

3.5.2. Matriz del potencial de Coulomb

La matriz de integrales de la interacción de Coulomb entre los iones R y S , $\mathbf{V}_{\text{el}}^{RS}$, puede escribirse en términos de las integrales de Coulomb promediadas entre funciones de simetría, tal y como se describió mediante la Ec. 3.245,

$$(\mathbf{V}_{\text{el}}^{RS})_{\Gamma pq} = \sum_{\Gamma' ab} W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} \rho_{\Gamma' ab}^S. \quad (3.356)$$

A su vez, esta última integral se define en términos de las integrales de Coloumb bicéntricas en la Ec. 3.246,

$$W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} = \sum_{m_p m_q m_a m_b} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} U_{m_a m_b}^{S, \Gamma' ab} C_{pm_p am_a, qm_q bm_b}^{RS}. \quad (3.357)$$

En la Subsección 3.4.2 se obtuvo una expresión analítica para las integrales de Coulomb bicéntricas,

$$\begin{aligned} C_{pm_p am_a, qm_q bm_b}^{RS} &= 8\pi^2 N_{pq}^R N_{ab}^S (-1)^{l_p+l_q} \sum_{l_1=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \sum_{l_2=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \left\{ -R^{l_1+l_2+1} \right. \\ &\times \left[\sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} D_{l_1 l_2 l_3}(\hat{R}) \mathcal{A}^{(1)}(l_3; n_{pq}^R - 1, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S - 1, l_2, \zeta_{ab}^S; R) \right] \\ &+ R^{-(l_1+l_2+1)} D_{l_1 l_2 (l_1+l_2)}(\hat{R}) \mathcal{B}(n_{pq}^R, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S, l_2, \zeta_{ab}^S; R) \\ &\left. + R^{|l_1-l_2|} D_{l_1 l_2 |l_1-l_2|}(\hat{R}) \mathcal{C}(n_{pq}^R, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S, l_2, \zeta_{ab}^S; R) \right\}, \quad (3.358) \end{aligned}$$

donde aparecen las integrales \mathcal{B} y \mathcal{C} , y el coeficiente $D_{l_1 l_2 l_3}(\hat{R})$, definidos en la misma Subsección.

Puede obtenerse una expresión analítica compacta para las integrales W . Para ello, necesitamos realizar una serie de simplificaciones. De este modo, comenzaremos definiendo las integrales

$$\chi^{X'}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) = \frac{\chi^X(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R)}{R^{n_1+n_2+2}}, \quad (3.359)$$

donde X se corresponde con las regiones I, II y IV, y la integrales χ^I , χ^{II} y χ^{IV} se definieron en la Subsección 3.4.4 mediante las Ecs. 3.326, 3.327 y 3.329, respectivamente. La integral χ^{III} es la única que presenta contribuciones de largo rango, por lo que la dividiremos en una contribución que decae exponencialmente con la distancia interiónica, χ_{sr}^{III} , y en otra contribución de largo rango, χ_{lr}^{III} . De este modo,

$$\begin{aligned} \chi_{sr}^{III'}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) &= -[\chi^{IV'}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) + \chi^{III'}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R) \\ &+ \chi^{IV'}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2; R)], \quad \zeta_1 \neq \zeta_2 \quad (3.360) \end{aligned}$$

$$\chi_{sr}^{III'}(n_1, n_2, \zeta, \zeta; R) = -\frac{n_1! n_2! \mu_{n_1+n_2+1}(\zeta R)}{(n_1 + n_2 + 1)!} \quad (3.361)$$

$$\chi_{lr}^{III}(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2) = F(n_1, n_2, \zeta_1, \zeta_2) = \frac{n_1! n_2!}{\zeta_1^{n_1+1} \zeta_2^{n_2+1}}. \quad (3.362)$$

A continuación, definimos la integral radial monocéntrica

$$\mathcal{A}^{(m)'}(l_3; n_1, l_1, \zeta_1; n_2, l_2, \zeta_2; R) = \frac{\mathcal{A}^{(m)}(l_3; n_1, l_1, \zeta_1; n_2, l_2, \zeta_2; R)}{R^{n_1+n_2-l_1-l_2+2}}, \quad (3.363)$$

donde $\mathcal{A}^{(m)}$ viene descrita mediante la Ec. 3.347. Con estas expresiones es posible definir el coeficiente \mathcal{C}' , análogo al coeficiente \mathcal{C} sin más que sustituir χ^I , χ^{II} y χ^{IV} por $\chi^{I'}$, $\chi^{II'}$ y $\chi^{IV'}$, respectivamente. Asimismo, el coeficiente análogo a \mathcal{B} puede dividirse en una contribución de corto rango, \mathcal{B}'_{sr} , y otra de largo rango, \mathcal{B}'_{lr} , que se definen como:

$$\begin{aligned} \mathcal{B}'_{\text{sr}}(n_1, l_1, \zeta_1; n_2, l_2, \zeta_2; R) &= \Delta_{l_1 l_2} \left(2\chi_{\text{sr}}^{\text{III}'}(n_1 + l_1, n_2 + l_2, \zeta_1, \zeta_2; R) \right. \\ &\quad \left. + \chi^{\text{IV}'}(n_1 + l_1, n_2 + l_2, \zeta_1, \zeta_2; R) \right), \quad (3.364) \end{aligned}$$

$$\mathcal{B}'_{\text{lr}}(n_1, l_1, \zeta_1; n_2, l_2, \zeta_2) = \Delta_{l_1 l_2} \chi_{\text{lr}}^{\text{III}}(n_1 + l_1, n_2 + l_2, \zeta_1, \zeta_2). \quad (3.365)$$

Nos encontramos en disposición de obtener la expresión final para las integrales W . Sin embargo, es conveniente definir antes un nuevo coeficiente angular,

$$\begin{aligned} A^{l_1 l_2 l_3}(\Gamma pq, \Gamma' ab; \hat{R}) &= \sum_{m_p m_q m_a m_b} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} U_{m_a m_b}^{S, \Gamma' ab} \\ &\times \left\{ \sum_{m_1 m_2} d_{l_p m_p l_q m_q}^{l_1 m_1} d_{l_a m_a l_b m_b}^{l_2 m_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}) \right\}, \quad (3.366) \end{aligned}$$

análogo al a^k de la Subsección 3.3.1. Podemos ahora dividir las integrales W en contribuciones de corto y largo rango,

$$W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS} = W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS, \text{sr}} + W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS, \text{lr}}, \quad (3.367)$$

tal que

$$\begin{aligned} W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS, \text{sr}} &= (-1)^{l_p+l_q} 8\pi^2 N_{pq}^R N_{ab}^S R^{n_{pq}^R+n_{ab}^S+1} \sum_{l_1=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \sum_{l_2=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \\ &\times \left\{ \left[- \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} A^{l_1 l_2 l_3}(\Gamma pq, \Gamma' ab; \hat{R}) \mathcal{A}^{(1)'}(l_3; n_{pq}^R - 1, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S - 1, l_2, \zeta_{ab}^S; R) \right] \right. \\ &+ A^{l_1 l_2 (l_1+l_2)}(\Gamma pq, \Gamma' ab; \hat{R}) \mathcal{B}'_{\text{sr}}(n_{pq}^R, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S, l_2, \zeta_{ab}^S; R) \\ &\left. + A^{l_1 l_2 |l_1-l_2|}(\Gamma pq, \Gamma' ab; \hat{R}) \mathcal{C}'(n_{pq}^R, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S, l_2, \zeta_{ab}^S; R) \right\}, \quad (3.368) \end{aligned}$$

y

$$W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS, lr} = (-1)^{l_p+l_q} 16\pi^2 N_{pq}^R N_{ab}^S \sum_{l_1=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \sum_{l_2=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} R^{-(l_1+l_2+1)} \\ \times A^{l_1 l_2 (l_1+l_2)}(\Gamma pq, \Gamma' ab; \hat{R}) \mathcal{B}_{lr}(n_{pq}^R, l_1, \zeta_{pq}^R; n_{ab}^S, l_2, \zeta_{ab}^S). \quad (3.369)$$

El término de corto rango, $W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS, sr}$, converge rápidamente a medida que aumenta la distancia interiónica, y, por tanto, se puede sumar directamente. En el programa gPI, la rutina `coulint` se encarga de evaluar este término. Por su parte, el término de largo rango, $W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS, lr}$, es condicionalmente convergente al sumar las contribuciones de los iones congelados en cristales y defectos. Por tanto, deben emplearse técnicas especiales, como la de Ewald. Sin embargo, es más fructífero combinar antes este término con su homólogo en las integrales de atracción nuclear bicéntricas.

Para concluir con esta Subsección, observemos como la matriz \mathbf{V}_{el}^{RS} puede expresarse como suma de contribuciones de corto y largo rango,

$$(\mathbf{V}_{el}^{RS})_{\Gamma pq} = (\mathbf{V}_{el, sr}^{RS})_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{el, lr}^{RS})_{\Gamma pq}, \quad (3.370)$$

donde

$$(\mathbf{V}_{el, sr}^{RS})_{\Gamma pq} = \sum_{\Gamma' ab} W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS, sr} \rho_{\Gamma' ab}^S, \quad (3.371)$$

$$(\mathbf{V}_{el, lr}^{RS})_{\Gamma pq} = \sum_{\Gamma' ab} W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS, lr} \rho_{\Gamma' ab}^S. \quad (3.372)$$

3.5.3. Matriz de atracción nuclear

La matriz de integrales del potencial nuclear, \mathbf{V}_{nuc}^{RS} , puede desarrollarse en términos de las integrales de atracción nuclear bicéntricas, Ec. 3.241,

$$(\mathbf{V}_{nuc}^{RS})_{\Gamma pq} = \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} Z_{pm_p, qm_q}^{RS}. \quad (3.373)$$

Asimismo, en la Subsección 3.4.3 obtuvimos una expresión analítica para las integrales de atracción nuclear bicéntricas,

$$Z_{pm_p, qm_q}^{RS} = -Z^S N_{pq}^R \sum_{l=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \frac{4\pi}{2l+1} T_{l_p m_p l_q m_q}^l(\hat{R}) \left\{ \frac{(n_{pq}^R + l)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R + l + 1}} R^{-l-1} \right. \\ \left. + R^{n_{pq}^R} \left[\mu_{n_{pq}^R - l - 1}(\zeta_{pq}^R R) - \mu_{n_{pq}^R + l}(\zeta_{pq}^R R) \right] \right\}. \quad (3.374)$$

Sin más que combinar ambas ecuaciones se obtiene

$$\begin{aligned}
(\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{RS})_{\Gamma pq} &= -Z^S N_{pq}^R \sum_{l=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} T_{l_p m_p l_q m_q}^l(\hat{R}) \right\} \\
&\times \left\{ \frac{(n_{pq}^R + l)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R + l + 1}} R^{-l-1} + R^{n_{pq}^R} \left[\mu_{n_{pq}^R - l - 1}(\zeta_{pq}^R R) - \mu_{n_{pq}^R + l}(\zeta_{pq}^R R) \right] \right\}. \quad (3.375)
\end{aligned}$$

Al igual que sucedía con la matriz del potencial de Coulomb, la matriz de atracción nuclear también presenta términos de corto y largo rango. Separando ambos, se obtiene

$$(\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{RS})_{\Gamma pq} = (\mathbf{V}_{\text{nuc,lr}}^{RS})_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{\text{nuc,sr}}^{RS})_{\Gamma pq}, \quad (3.376)$$

donde se definen

$$\begin{aligned}
(\mathbf{V}_{\text{nuc,sr}}^{RS})_{\Gamma pq} &= -Z^S N_{pq}^R R^{n_{pq}^R} \sum_{l=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \left[\mu_{n_{pq}^R - l - 1}(\zeta_{pq}^R R) - \mu_{n_{pq}^R + l}(\zeta_{pq}^R R) \right] \\
&\times \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} T_{l_p m_p l_q m_q}^l(\hat{R}) \right\}, \quad (3.377)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\mathbf{V}_{\text{nuc,lr}}^{RS})_{\Gamma pq} &= -Z^S N_{pq}^R \sum_{l=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \frac{(n_{pq}^R + l)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R + l + 1}} R^{-l-1} \\
&\times \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} T_{l_p m_p l_q m_q}^l(\hat{R}) \right\}. \quad (3.378)
\end{aligned}$$

El término de la Ec. 3.377, que contiene las funciones $\mu_n(\zeta_{pq}^R R)$ que decaen exponencialmente con la distancia interiónica, es, por tanto, de corto rango. Sin embargo, el término de la Ec. 3.378 tiene una dependencia R^{-l-1} con la distancia, que decrece muy lentamente, por lo que se trata del término de largo rango. Además, este término se incorpora junto con el correspondiente a la interacción de Coulomb, Ec. 3.372, para generar el denominado *potencial multipolar* sobre una densidad de carga,⁴³

$$(\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq} = (\mathbf{V}_{\text{el,lr}}^{RS})_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{\text{nuc,lr}}^{RS})_{\Gamma pq}. \quad (3.379)$$

Las expresiones obtenidas en esta Subsección pueden emplearse también para obtener las interacciones entre los electrones de un ion congelado y el

⁴³En la Sección 3.6 abordaremos el estudio del potencial multipolar.

núcleo del ion activo. En efecto, según la Ec. 3.230,

$$\hat{J}^S(\vec{r}^R) = \sum_{\Gamma'ab} \rho_{\Gamma'ab}^S \frac{1}{n_{\Gamma'}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left\langle \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}^R|} \right| \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle. \quad (3.380)$$

Comparando la ecuación anterior con la definición de la matriz del potencial nuclear

$$(\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{SR})_{\Gamma'ab} = -\frac{1}{n_{\Gamma'}} \sum_{\mu'=1}^{n_{\Gamma'}} \left\langle \lambda_a^{S,\Gamma'\mu'} \left| \frac{Z_R}{|\vec{r} - \vec{r}^R|} \right| \lambda_b^{S,\Gamma'\mu'} \right\rangle, \quad (3.381)$$

podemos comprobar la simetría existente entre las interacciones de un núcleo sobre un conjunto de electrones y la de dicho conjunto sobre el núcleo,

$$\hat{J}^S(\vec{r}^R) = -\frac{1}{Z_R} \sum_{\Gamma'ab} \rho_{\Gamma'ab}^S (\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{SR})_{\Gamma'ab}. \quad (3.382)$$

Añadiendo el potencial que crea el núcleo del ion S se obtiene el potencial local,

$$\hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R) = \hat{U}^S(\vec{r}^R) + \hat{J}^S(\vec{r}^R) = -\frac{Z^S}{R} - \frac{1}{Z_R} \sum_{\Gamma'ab} \rho_{\Gamma'ab}^S (\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{SR})_{\Gamma'ab}. \quad (3.383)$$

A su vez, este potencial puede dividirse en un término de corto y otro de largo rango,

$$\hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R) = \hat{V}_{\text{loc,lr}}^S(\vec{r}^R) + \hat{V}_{\text{loc,sr}}^S(\vec{r}^R). \quad (3.384)$$

Al término de corto rango sólo contribuye el potencial electrónico, y toma la forma

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\text{loc,sr}}^S(\vec{r}^R) &= -\frac{1}{Z_R} \sum_{\Gamma'ab} \rho_{\Gamma'ab}^S (\mathbf{V}_{\text{nuc,sr}}^{SR})_{\Gamma'ab} \\ &= \sum_{\Gamma'ab} \rho_{\Gamma'ab}^S N_{ab}^S R^{n_{ab}^S} \sum_{l=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \left[\mu_{n_{ab}^S-l-1}(\zeta_{ab}^S R) - \mu_{n_{ab}^S+l}(\zeta_{ab}^S R) \right] \\ &\quad \times \frac{4\pi(-1)^l}{2l+1} \left\{ \sum_{m_a m_b} U_{m_a m_b}^{S,\Gamma'ab} T_{l_a m_a l_b m_b}^l(\hat{R}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.385)$$

El coeficiente $(-1)^l$ aparece debido a que $\vec{R}_{SR} = -\vec{R}_{RS} = -\vec{R}$, por lo que

$$T_{l_a m_a l_b m_b}^l(-\hat{R}) = (-1)^l T_{l_a m_a l_b m_b}^l(\hat{R}), \quad (3.386)$$

como consecuencia de la propiedad $S_{lm}(-\hat{R}) = (-1)^l S_{lm}(\hat{R})$ de los armónicos esféricos reales. Al término de largo rango contribuyen tanto el potencial electrónico como el potencial nuclear,

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\text{loc},\text{lr}}^S(\vec{r}^R) = & -\frac{Z^S}{R} + \sum_{\Gamma'ab} \rho_{\Gamma'ab}^S N_{ab}^S \sum'_{l=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \frac{(n_{ab}^S + l)!}{(\zeta_{ab}^S)^{n_{ab}^S+l+1}} R^{-l-1} \\ & \times \frac{4\pi(-1)^l}{2l+1} \left\{ \sum_{m_a m_b} U_{m_a m_b}^{S,\Gamma'ab} T_{l_a m_a l_b m_b}^l(\hat{R}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.387)$$

De este modo, para evaluar la energía de interacción del núcleo del ion activo R con el resto de iones, $-Z^R \sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R)$, debe dividirse el potencial de red, $\sum_{S \neq R} \hat{V}_{\text{loc}}^S(\vec{r}^R)$, en dos partes: una en la que se suma directamente el término de corto rango hasta la convergencia; y otra, que se incluirá en las interacciones multipolares de la siguiente Sección, que debe sumarse por medio de técnicas especiales. Por último, el programa gPI evalúa los términos de corto rango para la matriz de atracción nuclear y el potencial local mediante la rutina *nuclear*.

3.6. Interacciones de largo rango

En la Subsecciones 3.5.2 y 3.5.3 describimos que las matrices de Coulomb y atracción nuclear, así como el potencial local, contenían términos de largo rango y, por tanto, de convergencia lenta con la distancia interiónica. Estos términos son fundamentales en los sistemas iónicos. De hecho, la interacción entre cargas puntuales es la contribución dominante en el enlace iónico y podríamos decir que es la principal de los términos de largo rango.

En la Subsección 3.6.1 se presenta una deducción de la expansión multipolar alternativa a la presentada en el Capítulo 2. En la Subsección 3.6.2 se interpretan las interacciones de largo rango, es decir, el potencial multipolar sobre una densidad de carga y el potencial total de largo rango, en términos de interacciones multipolares. En la Subsección 3.6.3 se obtienen expresiones para la suma de red de las interacciones de largo rango en términos del potencial de Madelung. Por último, en la Subsección 3.6.4 se introduce el método de Ewald, que permite evaluar el potencial de Madelung.

3.6.1. Expansión multipolar

La interacción de Coulomb entre los electrones de dos iones R y S viene determinada mediante la expresión

$$\begin{aligned} V_{\text{el}}^{RS} &= 2 \sum_{\Gamma\mu} \sum_i \left\langle \phi_i^{R,\Gamma\mu} \left| \hat{J}^S \right| \phi_i^{R,\Gamma\mu} \right\rangle \\ &= \int \frac{\rho^R(\vec{r}_R) \rho^S(\vec{r}_S)}{|\vec{R} + \vec{r}_S - \vec{r}_R|} d\vec{r}_R d\vec{r}_S, \end{aligned} \quad (3.388)$$

donde hemos supuesto iones de capa cerrada y se han definido los vectores $\vec{r}_R = \vec{r}_1 - \vec{r}^R$, $\vec{r}_S = \vec{r}_2 - \vec{r}^S$ y $\vec{R} = \vec{r}_S - \vec{r}_R$. Sería deseable desdoblar la integral, que mezcla las variables de integración \vec{r}_R y \vec{r}_S , en integrales separadas para cada una, donde sólo intervenga la densidad electrónica correspondiente a dicha variable. Para tal empresa, se pueden desarrollar las densidades de carga en serie de armónicos esféricos reales, ya que estos forman un conjunto completo ortonormal de funciones sobre una esfera. De este modo,

$$\rho^R(\vec{r}_R) = \sum_{l_1 m_1} \rho_{l_1 m_1}^R(r_R) S_{l_1 m_1}(\hat{r}_R), \quad (3.389)$$

$$\rho^S(\vec{r}_S) = \sum_{l_2 m_2} \rho_{l_2 m_2}^S(r_S) S_{l_2 m_2}(\hat{r}_S), \quad (3.390)$$

donde

$$\rho_{l_1 m_1}^R(r_R) = \int \rho^R(\vec{r}_R) S_{l_1 m_1}(\hat{r}_R) d\hat{r}_R, \quad (3.391)$$

$$\rho_{l_2 m_2}^S(r_S) = \int \rho^S(\vec{r}_S) S_{l_2 m_2}(\hat{r}_S) d\hat{r}_S. \quad (3.392)$$

Utilizando las Ecs. 3.389 y 3.390, la interacción de Coulomb se puede escribir como

$$V_{\text{el}}^{RS} = \sum_{l_1 m_1} \sum_{l_2 m_2} V_{\text{el}}^{RS}(l_1, m_1, l_2, m_2), \quad (3.393)$$

donde se ha definido

$$V_{\text{el}}^{RS}(l_1, m_1, l_2, m_2) = \int \frac{\rho_{l_1 m_1}^R(r_R) S_{l_1 m_1}(\hat{r}_R) \rho_{l_2 m_2}^S(r_S) S_{l_2 m_2}(\hat{r}_S)}{|\vec{R} + \vec{r}_S - \vec{r}_R|} d\vec{r}_R d\vec{r}_S. \quad (3.394)$$

A continuación, emplearemos el desarrollo bipolar de Kay, Todd y Silvestone del operador $|\vec{R} + \vec{r}_S - \vec{r}_R|^{-1}$, discutido previamente en el Capítulo

2,

$$\begin{aligned}
|\vec{R} + \vec{r}_S - \vec{r}_R|^{-1} &= 4\pi \sum_{l'_1 m'_1} \sum_{l'_2 m'_2} (-1)^{l'_1} S_{l'_1 m'_1}(\hat{r}_R) S_{l'_2 m'_2}(\hat{r}_S) \\
&\times \sum_{l_3=|l'_1-l'_2|}^{l'_1+l'_2} T_{l'_1 m'_1 l'_2 m'_2}^{l_3}(\hat{R}) V_{l'_1 l'_2 l_3}(r_R, r_S, R). \quad (3.395)
\end{aligned}$$

De este modo, la Ec. 3.394 puede escribirse como

$$\begin{aligned}
V_{\text{el}}^{RS}(l_1, m_1, l_2, m_2) &= 4\pi (-1)^{l_1} \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3}(\hat{R}) \\
&\times \int_0^\infty dr_R \int_0^\infty dr_S r_R^2 \rho_{l_1 m_1}^R(r_R) r_S^2 \rho_{l_2 m_2}^S(r_S) V_{l_1 l_2 l_3}(r_R, r_S, R), \quad (3.396)
\end{aligned}$$

donde hemos utilizado la ortonormalidad de los armónicos esféricos reales para simplificar la expresión.

La función $V_{l_1 l_2 l_3}$ y sus posibles valores han sido deducidos en la Subsección 2.4.2 del Capítulo 2. Sin embargo, introduciremos la aproximación de distribuciones de carga no solapantes para simplificar apreciablemente el desarrollo. En esta aproximación suponemos que la función $V_{l_1 l_2 l_3}$ sólo es distinta de cero en la región III, donde se cumple la condición $r_R + r_S \leq R$. Para esta región el valor de la función viene determinado por la Ec. 2.175, que para nuestro caso concreto será

$$V_{l_1 l_2 l_3}^{\text{III}}(r_R, r_S, R) = 4\pi \Delta_{l_1 l_2} \left[\frac{r_R^{l_1} r_S^{l_2}}{R^{l_1+l_2+1}} \right]^{\text{III}} \delta_{l_3, l_1+l_2}. \quad (3.397)$$

Además, dado que el resto de regiones se consideran con contribución nula, se puede extrapolar $V_{l_1 l_2 l_3}^{\text{III}}$ para el resto de condiciones, con lo que la integral de la Ec. 3.396 se calculará en todo el espacio. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se obtiene

$$\begin{aligned}
V_{\text{el}}^{RS}(l_1, m_1, l_2, m_2) &\simeq 16\pi^2 (-1)^{l_1} \Delta_{l_1 l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1+l_2}(\hat{R}) R^{-(l_1+l_2+1)} \\
&\times \left\{ \int_0^\infty r_R^{l_1+2} \rho_{l_1 m_1}^R(r_R) dr_R \right\} \left\{ \int_0^\infty r_S^{l_2+2} \rho_{l_2 m_2}^S(r_S) dr_S \right\}. \quad (3.398)
\end{aligned}$$

Llegados a este punto, es necesario introducir los momentos multipolares esféricos de una distribución de carga mediante la expresión⁴⁴

$$Q_{lm} = N_l \int \rho(\vec{r}) r^l S_{lm}(\hat{r}) d\vec{r} = N_l \int_0^\infty \rho_{lm}(r) r^{l+2} dr. \quad (3.399)$$

⁴⁴La Ec. 3.399 es análoga a la definición de los multipolos reales QTAIM, Ec. 2.85, salvo que la integración se realiza en todo el espacio real.

Introduciendo los multipolos de las densidades $\rho^R(\vec{r}_R)$ y $\rho^S(\vec{r}_S)$ en la Ec. 3.398, se obtiene

$$V_{\text{el}}^{RS}(l_1, m_1, l_2, m_2) \simeq 16\pi^2 (-1)^{l_1} N_{l_1}^{-1} N_{l_2}^{-1} \Delta_{l_1 l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1+l_2}(\hat{R}) R^{-(l_1+l_2+1)} \\ \times Q_{l_1 m_1}^R Q_{l_2 m_2}^S. \quad (3.400)$$

Para obtener una expresión compacta para la expansión multipolar es necesario definir el coeficiente $C_{l_1 m_1, l_2 m_2}$, que sólo depende de las coordenadas angulares relativas entre los dos iones:

$$C_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\hat{R}) = 16\pi^2 (-1)^{l_1} N_{l_1}^{-1} N_{l_2}^{-1} \Delta_{l_1 l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1+l_2}(\hat{R}) \\ = (-1)^{l_2} N_{l_1} N_{l_2} P_{l_1 l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1+l_2}(\hat{R}), \quad (3.401)$$

donde

$$P_{l_1 l_2} = P_{l_2 l_1} = \frac{l_1! l_2! (2l_1 + 2l_2)!}{(l_1 + l_2)! (2l_1)! (2l_2)!}. \quad (3.402)$$

Este coeficiente cumple la propiedad

$$C_{l_1 m_1, l_2 m_2}(-\hat{R}) = (-1)^{l_1+l_2} C_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\hat{R}), \quad (3.403)$$

ya que $T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1+l_2}(-\hat{R}) = (-1)^{l_1+l_2} T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1+l_2}(\hat{R})$. Finalmente, la Ec. 3.400 se puede escribir como

$$V_{\text{el}}^{RS}(l_1, m_1, l_2, m_2) \simeq \frac{Q_{l_1 m_1}^R C_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\hat{R}) Q_{l_2 m_2}^S}{R^{l_1+l_2+1}}, \quad (3.404)$$

e introduciendo esta expresión en la Ec. 3.393 se obtiene la serie o expansión multipolar de la interacción electrostática

$$V_{\text{el}}^{RS} \simeq \sum_{l_1 m_1} \sum_{l_2 m_2} \frac{Q_{l_1 m_1}^R C_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\hat{R}) Q_{l_2 m_2}^S}{R^{l_1+l_2+1}}. \quad (3.405)$$

En la ecuación anterior, el coeficiente $C_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\hat{R})/R^{l_1+l_2+1}$ es equivalente al tensor de interacción multipolar definido mediante la Ec. 2.128. De nuevo, la validez de la expansión se encuentra relacionada con el solapamiento, siendo válida cuando $r_R + r_S \leq R$ para todos los r_R y r_S que tengan contribuciones apreciables a los momentos multipolares de la Ec. 3.399.

3.6.2. Interacción multipolar

En las Subsecciones 3.5.2 y 3.5.3 hemos probado que las matrices de Coulomb y atracción nuclear contienen términos de largo rango, lo que nos

permitió definir el potencial multipolar sobre una densidad de carga como la suma de estos términos, Ec. 3.379. Si desarrollamos $(\mathbf{V}_{\text{el,lr}}^{RS})_{\Gamma pq}$ y $(\mathbf{V}_{\text{nuc,lr}}^{RS})_{\Gamma pq}$ a partir de las Ecs. 3.372 y 3.378, respectivamente, se obtiene

$$\begin{aligned}
(\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq} &= N_{pq}^R N_{ab}^S \sum_{\Gamma' ab} \rho_{\Gamma' ab}^S \sum_{l_1=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} \sum_{l_2=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} (-1)^{l_2} R^{-(l_1+l_2+1)} \\
&\times N_{l_1}^2 N_{l_2}^2 P_{l_1 l_2} \frac{(n_{pq}^R + l_1)!(n_{ab}^S + l_2)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R+l_1+1} (\zeta_{ab}^S)^{n_{ab}^S+l_2+1}} \\
&\times \sum_{m_1 m_2} \left\{ \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} d_{l_p m_p l_q m_q}^{l_1 m_1} \right\} \left\{ \sum_{m_a m_b} U_{m_a m_b}^{S, \Gamma' ab} d_{l_a m_a l_b m_b}^{l_2 m_2} \right\} \\
&\times T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1+l_2}(\hat{R}) \\
&- Z^S N_{pq}^R \sum_{l_1=|l_p-l_q|}^{l_p+l_q} N_{l_1}^2 \frac{(n_{pq}^R + l_1)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R+l_1+1}} R^{-l_1-1} \\
&\times \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \left\{ \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} d_{l_p m_p l_q m_q}^{l_1 m_1} \right\} S_{l_1 m_1}(\hat{R}). \tag{3.406}
\end{aligned}$$

En esta expresión debemos de identificar los términos correspondientes a los momentos multipolares y los coeficientes angulares propios de la expansión multipolar.

Para identificar los momentos multipolares esféricos, comencemos por obtener una expresión analítica para la densidad electrónica de un ion, según el método gPI. Así, la densidad electrónica de un ion R se puede escribir como

$$\rho^R(\vec{r}) = 2 \sum_{\Gamma \mu} \sum_i |\phi_i^{R, \Gamma \mu}(\vec{r})|^2, \tag{3.407}$$

donde los sumatorios recorren todos los orbitales ocupados del ion, al que suponemos de capa cerrada. Si expresamos los orbitales como combinación lineal de sus funciones de simetría, Ec. 3.148, se obtiene

$$\rho^R(\vec{r}) = 2 \sum_{\Gamma \mu} \sum_i \sum_{pq} c_{ip}^\Gamma c_{iq}^\Gamma \lambda_p^{R, \Gamma \mu}(\vec{r}) \lambda_q^{R, \Gamma \mu}(\vec{r}). \tag{3.408}$$

Si identificamos el supervector de la matriz densidad en la expresión anterior, se obtiene

$$\rho^R(\vec{r}) = \sum_{\Gamma pq} \rho_{\Gamma pq}^R \frac{1}{n_\Gamma} \sum_\mu \lambda_p^{R, \Gamma \mu}(\vec{r}) \lambda_q^{R, \Gamma \mu}(\vec{r}), \tag{3.409}$$

donde se ha definido el índice compuesto Γpq para el primer sumatorio. A continuación, basta expresar las funciones de simetría en términos de los STO y los armónicos esféricos reales, Ec. 3.142, para obtener

$$\rho^R(\vec{r}) = \sum_{\Gamma pq} \rho_{\Gamma pq}^R \chi_{pl_p}^R(r) \chi_{ql_q}^R(r) \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} S_{l_p m_p}(\hat{r}) S_{l_q m_q}(\hat{r}), \quad (3.410)$$

donde se ha utilizado la definición de los coeficientes $U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq}$, Ec. 3.201. Una vez hemos encontrado la expresión para la densidad, los multipolos se obtienen sin más que sustituirla en su definición, Ec. 3.399,

$$\begin{aligned} Q_{lm}^R &= N_l \sum_{\Gamma pq} \rho_{\Gamma pq}^R \left\langle \chi_{pl_p}^R \left| r^{l+2} \right| \chi_{ql_q}^R \right\rangle \\ &\times \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} \langle S_{l_p m_p} | S_{lm} | S_{l_q m_q} \rangle. \end{aligned} \quad (3.411)$$

Resolviendo la integral radial y reconociendo los coeficientes de Gaunt, se obtiene

$$Q_{lm}^R = N_l \sum_{\Gamma pq} \rho_{\Gamma pq}^R N_{pq}^R \frac{(n_{pq}^R + l)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R + l + 1}} \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} d_{l_p m_p l_q m_q}^{lm}. \quad (3.412)$$

Podemos definir la contribución de una densidad de carga al momento multipolar Q_{lm}^R del ion como

$$(Q_{lm}^R)_{\Gamma pq} = N_l N_{pq}^R \frac{(n_{pq}^R + l)!}{(\zeta_{pq}^R)^{n_{pq}^R + l + 1}} \sum_{m_p m_q} U_{m_p m_q}^{R, \Gamma pq} d_{l_p m_p l_q m_q}^{lm}, \quad (3.413)$$

de modo que el momento multipolar de la densidad electrónica se puede escribir como

$$Q_{lm}^R = \sum_{\Gamma pq} \rho_{\Gamma pq}^R (Q_{lm}^R)_{\Gamma pq}. \quad (3.414)$$

Es importante notar que la densidad de carga Γpq sólo contribuye a los momentos multipolares en los que el momento angular l cumpla con las reglas de selección impuestas por los coeficientes de Gaunt $d_{l_p m_p l_q m_q}^{lm}$, los cuales están incluidos en la contribución $(Q_{lm}^R)_{\Gamma pq}$. Por tanto, $|l_p - l_q| \leq l \leq l_p + l_q$ y $l + l_p + l_q$ debe ser par. Asimismo, los valores de m se restringen a los que cumplan la condición de la Ec. 3.206, sin más que sustituir (m_1, m_2) por (m_p, m_q) .

Para identificar los coeficientes angulares en la Ec. 3.406, además de tener en mente su definición, Ec. 3.401, es interesante obtener su valor particular cuando $l_2 = m_2 = 0$,

$$C_{l_1 m_1, 00}(\hat{R}) = N_{l_1} \sqrt{4\pi} T_{l_1 m_1 00}^{l_1}(\hat{R}) = N_{l_1} S_{l_1 m_1}(\hat{R}), \quad (3.415)$$

ya que

$$\begin{aligned}
T_{l_1 m_1 00}^{l_1}(\hat{R}) &= \sum_{m_3=-l_1}^{l_1} \langle S_{l_1 m_3} | S_{l_1 m_1} | S_{00} \rangle S_{l_1 m_3}(\hat{R}) \\
&= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{m_3=-l_1}^{l_1} \langle S_{l_1 m_3} | S_{l_1 m_1} \rangle S_{l_1 m_3}(\hat{R}) \\
&= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} S_{l_1 m_1}(\hat{R}).
\end{aligned} \tag{3.416}$$

Haciendo uso de las expresiones anteriores, el potencial multipolar se puede escribir como

$$\begin{aligned}
(\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq} &= \sum_{l_1 m_1} \sum_{l_2 m_2} C_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\hat{R}) \frac{(Q_{l_1 m_1}^R)_{\Gamma pq} Q_{l_2 m_2}^S}{R^{l_1+l_2+1}} \\
&\quad - Z_S \sum_{l_1 m_1} C_{l_1 m_1, 00}(\hat{R}) \frac{(Q_{l_1 m_1}^R)_{\Gamma pq}}{R^{l_1+1}},
\end{aligned} \tag{3.417}$$

donde se sobreentiende que las sumas recorren los valores de (l_1, m_1) y (l_2, m_2) con momentos multipolares distintos de cero. Si, adicionalmente, redefinimos los multipolos de un ion para acomodar su carga nuclear,

$$Q_{lm}^S = \sum_{\Gamma' ab} \rho_{\Gamma' ab}^S (Q_{lm}^S)_{\Gamma' ab} - Z^S \delta_{l,0}, \tag{3.418}$$

tal que

$$Q_{00}^S = \sum_{\Gamma' ab} \rho_{\Gamma' ab}^S (Q_{00}^S)_{\Gamma' ab} - Z^S = -q^S, \tag{3.419}$$

es posible reescribir la Ec. 3.417 como

$$(\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq} = \sum_{l_1 m_1} \sum_{l_2 m_2} \frac{(Q_{l_1 m_1}^R)_{\Gamma pq} C_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\hat{R}) Q_{l_2 m_2}^S}{R^{l_1+l_2+1}}. \tag{3.420}$$

De este modo, se pone de manifiesto la interpretación del potencial multipolar $(\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq}$ como la suma de los términos de interacción multipolares entre los multipolos que genera la densidad de carga Γpq del ion activo R y todos los multipolos del ion congelado S .

En la Subsección 3.5.3 se ha deducido una expresión analítica para el potencial local de largo rango, Ec. 3.387. Si empleamos las definiciones anteriores se puede transformar en

$$V_{\text{loc,lr}}^S(\vec{r}^R) = \sum_{l_2 m_2} C_{00, l_2 m_2}(\hat{R}) \frac{Q_{l_2 m_2}^S}{R^{l_2+1}}, \tag{3.421}$$

donde

$$C_{00,l_2m_2}(\hat{R}) = (-1)^{l_2} N_{l_2} S_{l_2m_2}(\hat{R}). \quad (3.422)$$

Si queremos calcular la energía de interacción de largo rango entre los iones R y S , obtendremos

$$E_{\text{mp}}^{RS} = \sum_{\Gamma pq} \rho_{\Gamma pq}^R (\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq} - Z^R V_{\text{loc,lr}}^S(\vec{r}^R). \quad (3.423)$$

Desarrollando en términos de las expresiones anteriores,

$$E_{\text{mp}}^{RS} = \sum_{l_1m_1} \sum_{l_2m_2} \frac{Q_{l_1m_1}^R C_{l_1m_1,l_2m_2}(\hat{R}) Q_{l_2m_2}^S}{R^{l_1+l_2+1}}, \quad (3.424)$$

ecuación que coincide con la expresión clásica de la expansión multipolar, Ec. 3.405. De este modo, se ha conseguido probar que las interacciones de largo rango dentro del método gPI pueden interpretarse en términos de interacciones multipolares.

3.6.3. El potencial de Madelung multipolar

Para obtener los elementos del fockiano del ion R necesitamos evaluar la matriz bicéntrica total, que se define como

$$(\mathbf{V}^R)_{\Gamma pq} = \sum_{S \neq R} (\mathbf{V}^{RS})_{\Gamma pq}. \quad (3.425)$$

A su vez, la matriz bicéntrica entre los iones R y S puede escribirse como

$$(\mathbf{V}^{RS})_{\Gamma pq} = (\mathbf{V}_{\text{sr}}^{RS})_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq}, \quad (3.426)$$

donde

$$(\mathbf{V}_{\text{sr}}^{RS})_{\Gamma pq} = (\mathbf{V}_{\text{nuc,sr}}^{RS})_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{\text{el,sr}}^{RS})_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{\text{xp}}^{RS})_{\Gamma pq}. \quad (3.427)$$

Por tanto, la Ec. 3.425 puede escribirse como

$$(\mathbf{V}^R)_{\Gamma pq} = (\mathbf{V}_{\text{sr}}^R)_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{\text{mp}}^R)_{\Gamma pq}, \quad (3.428)$$

donde

$$(\mathbf{V}_{\text{sr}}^R)_{\Gamma pq} = \sum_{S \neq R} (\mathbf{V}_{\text{sr}}^{RS})_{\Gamma pq}, \quad (3.429)$$

y

$$(\mathbf{V}_{\text{mp}}^R)_{\Gamma pq} = \sum_{S \neq R} (\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq}. \quad (3.430)$$

El supervector $(\mathbf{V}_{\text{sr}}^R)_{\Gamma pq}$ se obtiene sumando sin problemas hasta la convergencia, al tratarse de términos de corto rango. Sin embargo, la obtención del supervector $(\mathbf{V}_{\text{mp}}^R)_{\Gamma pq}$ es una tarea más complicada en cristales, donde las sumas infinitas extendidas a todos los iones de la red son condicionalmente convergentes. Para estos casos es más conveniente organizar la suma como

$$(\mathbf{V}_{\text{mp}}^R)_{\Gamma pq} = \sum_S^{\text{celda}} \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} (\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq}, \quad (3.431)$$

donde los sumatorios recorren todas las celdas y todos los iones dentro de cada celda unidad, excluyendo al ion activo R . Así, esta ecuación permite emplear la simetría traslacional del cristal para simplificar las sumas, dado que los iones traslacionalmente equivalentes presentan las mismas propiedades locales y, en particular, los mismos momentos multipolares. A continuación, si utilizamos la expresión obtenida para los potenciales multipolares, Ec. 3.420, la Ec. 3.431 puede escribirse como

$$(\mathbf{V}_{\text{mp}}^R)_{\Gamma pq} = \sum_{l_1 m_1} (Q_{l_1 m_1}^R)_{\Gamma pq} \sum_S^{\text{celda}} \sum_{l_2 m_2} Q_{l_2 m_2}^S \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} \frac{C_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\hat{R}_{RS})}{R_{RS}^{l_1 + l_2 + 1}}, \quad (3.432)$$

donde se ha recuperado la notación $\vec{R}_{RS} = \vec{r}^S - \vec{r}^R$ para diferenciar este vector de $\vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$, con n_1 , n_2 y n_3 enteros, que representa un vector de traslación en la red cristalina de ejes cristalográficos $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Supongamos que, por conveniencia, situamos al ion activo R en la celda origen ($\vec{R} = 0$), en la que presentará las coordenadas fraccionarias $\vec{x}^R = x_1^R \vec{a} + x_2^R \vec{b} + x_3^R \vec{c}$, donde $x_1^R, x_2^R, x_3^R \in [0, 1)$. El ion congelado S , a su vez, etiqueta a un tipo de ion dentro de la celda unidad cuyo representante en la celda origen posee las coordenadas fraccionarias $\vec{x}^S = x_1^S \vec{a} + x_2^S \vec{b} + x_3^S \vec{c}$. Con todo esto, el vector de la posición relativa de los distintos iones de la subred S respecto del ion R puede escribirse como

$$\vec{R}_{RS} = \vec{x}^S - \vec{x}^R + \vec{R} = \vec{x}_{RS} + \vec{R}. \quad (3.433)$$

Si desarrollamos el valor del coeficiente angular, la Ec. 3.432 puede escribirse como

$$(\mathbf{V}_{\text{mp}}^R)_{\Gamma pq} = \sum_{l_1 m_1} N_{l_1} (Q_{l_1 m_1}^R)_{\Gamma pq} \sum_S^{\text{celda}} \sum_{l_2 m_2} (-1)^{l_2} N_{l_2} P_{l_1 l_2} Q_{l_2 m_2}^S \times V_{\text{mad}}^{l_1 m_1 l_2 m_2}(\vec{x}_{RS}), \quad (3.434)$$

donde se ha definido el *potencial de Madelung multipolar compuesto* como

$$V_{\text{mad}}^{l_1 m_1 l_2 m_2}(\vec{x}) = \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} \frac{T_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_1+l_2}(\widehat{\vec{x} + \vec{R}})}{|\vec{x} + \vec{R}|^{l_1+l_2+1}}. \quad (3.435)$$

Por otro lado, podemos definir el *potencial de red total de largo rango* como

$$\begin{aligned} V_{\text{mp}}(\vec{r}^R) &= \sum_S^{\text{celda}} \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} \hat{V}_{\text{loc,lr}}^S(\vec{r}^R) \\ &= \sum_S^{\text{celda}} \sum_{l_2 m_2} (-1)^{l_2} N_{l_2} Q_{l_2 m_2}^S V_{\text{mad}}^{l_2 m_2}(\vec{x}_{RS}), \end{aligned} \quad (3.436)$$

donde se ha definido, adicionalmente, el *potencial de Madelung multipolar* como

$$V_{\text{mad}}^{lm}(\vec{x}) = \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} \frac{S_{lm}(\widehat{\vec{x} + \vec{R}})}{|\vec{x} + \vec{R}|^{l+1}}. \quad (3.437)$$

Notemos cómo el potencial de Madelung compuesto puede describirse en términos del potencial de Madelung,

$$V_{\text{mad}}^{l_1 m_1 l_2 m_2}(\vec{x}) = \sum_{m_3=-l_1-l_2}^{l_1+l_2} d_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{(l_1+l_2)m_3} V_{\text{mad}}^{(l_1+l_2)m_3}(\vec{x}). \quad (3.438)$$

De este modo, una vez evaluado el potencial de Madelung multipolar para los distintos valores posibles de l y m , y en los diferentes vectores de posición relativa de los iones de la celda unidad, estaremos en condiciones de calcular todas las interacciones de largo rango el método gPI.

Para concluir esta Subsección es interesante deducir una importante propiedad que posee el potencial de Madelung multipolar. Sea \hat{T} una operación de simetría puntual de la red primitiva. Entonces, se puede garantizar que $\vec{R}' = \hat{T}^{-1}\vec{R}$ es otro vector de traslación de la red. De este modo,

$$V_{\text{mad}}^{lm}(\hat{T}\vec{x}) = \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} \frac{S_{lm}(\widehat{\hat{T}\vec{x} + \vec{R}})}{|\hat{T}\vec{x} + \vec{R}|^{l+1}} = \sum_{\vec{R}'}^{\text{red}} \frac{\hat{T}^{-1} S_{lm}(\widehat{\vec{x} + \vec{R}'})}{|\hat{T}(\vec{x} + \vec{R}')|^{l+1}}, \quad (3.439)$$

donde \vec{R}' recorre todos los vectores de la red, tal y como hace \vec{R} . Recordando que las operaciones de simetría puntual conservan la norma, y el efecto que

las operaciones de simetría producen al ser aplicadas sobre los armónicos esféricos reales, Ec. 3.117, la ecuación anterior se puede escribir como

$$\begin{aligned} V_{\text{mad}}^{lm}(\hat{T}\vec{x}) &= \sum_{m'=-l}^l \Delta_{m'm}^l(\hat{T}^{-1}) \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} \frac{S_{lm'}(\widehat{\vec{x} + \vec{R}'})}{|\vec{x} + \vec{R}'|^{l+1}} \\ &= \sum_{m'=-l}^l \Delta_{m'm}^l(\hat{T}^{-1}) V_{\text{mad}}^{lm'}(\vec{x}). \end{aligned} \quad (3.440)$$

Así, bastaría evaluar las posiciones relativas entre los iones en la celda unidad, y calcular el potencial de Madelung multipolar sólo para aquellas posiciones relativas que no sean equivalentes por alguna operación de simetría puntual de la red primitiva en el origen, obteniendo el resto a partir de las matrices de rotación de los armónicos esféricos reales.⁴⁵

3.6.4. El método de Ewald

En la Subsección anterior se presentó el potencial de Madelung multipolar, magnitud clave para evaluar las interacciones de largo rango. Dicho potencial se definió como

$$V_{\text{mad}}^{lm}(\vec{x}) = \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} \frac{S_{lm}(\widehat{\vec{R} + \vec{x}})}{|\vec{R} + \vec{x}|^{l+1}} = \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} V_{lm}(\vec{R} + \vec{x}), \quad (3.441)$$

donde la prima en el sumatorio excluye el valor $\vec{R} = \vec{0}$ cuando $\vec{x} = \vec{0}$. Estas sumas son, en el mejor de los casos, de convergencia lenta, y varios términos son sólo condicionalmente convergentes. Debido a ello, es necesario emplear técnicas especiales para evaluarlas, siendo la más conocida la técnica de Ewald para el potencial de cargas puntuales [174]. En esta Subsección extendemos el método de Ewald hasta permitirnos realizar sumas multipolares generales.

El método de Ewald se puede justificar de diversas maneras. La descripción que presentamos sigue las líneas maestras de la expuesta en la Ref. [18]. Comenzaremos dividiendo el potencial V_{lm} en dos contribuciones:

$$V_{lm}(\vec{r}) = \frac{S_{lm}(\hat{r})}{r^{l+1}} = V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) + V_{lm}^{\text{sr}}(\vec{r}), \quad (3.442)$$

⁴⁵Sin embargo, dada la elevada velocidad con que se calculan los potenciales de Madelung en el programa gPI, no se ha implementado esta propiedad en el código actual, ya que requeriría importantes modificaciones en los esquemas algorítmicos de partida.

donde V_{lm}^{cont} es el potencial creado por una distribución continua de carga

$$V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (3.443)$$

mientras que V_{lm}^{sr} es un potencial que, como veremos, sólo contiene términos de corto rango.

La distribución multipolar gaussiana se define como

$$\rho_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = N_{lm} r^l S_{lm}(\hat{r}) e^{-pr^2}, \quad (3.444)$$

donde N_{lm} es una constante de normalización a determinar y el parámetro p está relacionado con el parámetro η del método de Ewald. Utilizando la definición anterior, así como el desarrollo de Laplace para el operador $|\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$,

$$|\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} = \sum_{l'm'} N_{l'm'}^2 \frac{r_{<}^{l'}}{r_{>}^{l'+1}} S_{l'm'}(\hat{r}) S_{l'm'}(\hat{r}'), \quad (3.445)$$

el potencial V_{lm}^{cont} puede escribirse como

$$V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = N_l^2 N_{lm} S_{lm}(\hat{r}) [r^{-(l+1)} A_l(r) + r^l B(r)], \quad (3.446)$$

sin más que emplear la ortonormalidad de los armónicos esféricos reales y resolver los discriminantes $r_{<}$ y $r_{>}$ en la forma habitual. Además, hemos definido las integrales:

$$A_l(r) = \int_0^r e^{-pr'^2} r'^{2l+2} dr', \quad (3.447)$$

$$B(r) = \int_r^\infty e^{-pr'^2} r' dr'. \quad (3.448)$$

Para resolver estas integrales son necesarias dos funciones especiales: la función gamma,

$$\Gamma(a) = \int_0^\infty t^{a-1} e^{-t} dt = 2 \int_0^\infty t^{2a-1} e^{-t^2} dt, \quad (3.449)$$

y la función gamma incompleta,

$$\Gamma(a, x) = \int_x^\infty t^{a-1} e^{-t} dt = 2 \int_{\sqrt{x}}^\infty t^{2a-1} e^{-t^2} dt; \quad (3.450)$$

así como la relación entre las mismas

$$\Gamma(a) - \Gamma(a, x) = \int_0^x t^{a-1} e^{-t} dt = 2 \int_0^{\sqrt{x}} t^{2a-1} e^{-t^2} dt. \quad (3.451)$$

La integral A_l se relaciona con la última integral de la ecuación precedente, sin más que realizar el cambio de variable $t = \sqrt{pr'}$, obteniéndose

$$A_l(r) = \frac{\Gamma(l + 3/2) - \Gamma(l + 3/2, pr^2)}{2p^{l+3/2}}. \quad (3.452)$$

Por su parte, la integral B_l se relaciona inmediatamente con la función gamma incompleta mediante el mismo cambio de variable que el de la integral A_l , obteniéndose

$$B(r) = \frac{\Gamma(1, pr^2)}{2p}. \quad (3.453)$$

En la Ec. 3.452 aparecen las funciones gamma evaluadas en valores semienteros. Para este caso, dichas funciones pueden obtenerse mediante la expresión

$$\Gamma(a + 1/2) = \frac{(2a - 1)!!\sqrt{\pi}}{2^a}, \quad (3.454)$$

con a entero. Para evaluar las funciones gamma incompleta emplearemos la relación de recurrencia

$$\Gamma(a + 1, x) = a\Gamma(a, x) + x^a e^{-x}, \quad (3.455)$$

estable para valores positivos de x . Como valor inicial para la recurrencia con a semientero tomaremos

$$\Gamma(1/2, x) = \sqrt{\pi} F_c(\sqrt{x}), \quad (3.456)$$

donde F_c es la función error complementaria y se define como

$$F_c(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_t^\infty e^{-x^2} dx. \quad (3.457)$$

Asimismo, como valor inicial para la recurrencia con a enteros tomaremos

$$\Gamma(1, x) = e^{-x}. \quad (3.458)$$

A partir de las expresiones anteriores es inmediato comprobar que la función gamma incompleta presenta un decaimiento exponencial respecto de la variable x , que se transforma en gaussiano cuando $x = pr^2$. De hecho, podemos reescribir el potencial V_{lm}^{cont} como suma de contribuciones de corto y largo rango,

$$V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = V_{lm, \text{sr}}^{\text{cont}}(\vec{r}) + V_{lm, \text{lr}}^{\text{cont}}(\vec{r}), \quad (3.459)$$

donde

$$V_{lm,\text{sr}}^{\text{cont}}(\vec{r}) = \frac{N_l^2 N_{lm}}{2p} S_{lm}(\hat{r}) \left[r^l e^{-pr^2} - \frac{\Gamma(l + 3/2, pr^2)}{2(pr)^{l+1}} \right], \quad (3.460)$$

$$V_{lm,\text{lr}}^{\text{cont}}(\vec{r}) = \frac{\sqrt{\pi} N_l^2 N_{lm} (2l + 1)!!}{2^{l+2} p^{l+1}} r^{-l+1}. \quad (3.461)$$

Las Ecs. 3.460 y 3.461 presentan un grado de libertad que debemos de fijar: la constante de normalización. Para ello, exigimos que se cumpla la condición

$$V_{lm}(\vec{r}) = V_{lm,\text{lr}}^{\text{cont}}(\vec{r}), \quad (3.462)$$

lo que conduce a la expresión

$$N_{lm} = \frac{(2p)^l}{(2l - 1)!!} \left(\frac{p}{\pi} \right)^{3/2} \quad (3.463)$$

para la constante de normalización. Además, el cumplimiento de la Ec. 3.462 implica el cumplimiento de la ecuación⁴⁶

$$V_{lm}^{\text{sr}}(\vec{r}) = -V_{lm,\text{sr}}^{\text{cont}}(\vec{r}) = \frac{2^l \Gamma(l + 1/2, pr^2)}{\sqrt{\pi} (2l - 1)!!} \frac{S_{lm}(\hat{r})}{r^{l+1}}. \quad (3.464)$$

De este modo, hemos demostrado que V_{lm}^{sr} es un potencial de corto rango modulado por la función gamma incompleta, que decae rápidamente con la distancia. En consecuencia, la suma de red de este potencial converge rápidamente y constituirá la parte en el espacio real de la suma de Ewald.

Para evaluar el potencial V_{lm}^{cont} , que contiene términos de largo rango en el espacio real, se empleará una técnica especial. Para ello, necesitamos definir las transformadas de Fourier continuas tridimensionales:

$$g(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int f(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad (3.465)$$

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}. \quad (3.466)$$

Nuestro objetivo consiste en obtener la transformada de Fourier del potencial V_{lm}^{cont} , que denotaremos como $\hat{V}_{lm}^{\text{cont}}$. Para ello, emplearemos la ecuación de Poisson diferencial para el potencial,

$$\nabla^2 V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = -4\pi \rho_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}), \quad (3.467)$$

⁴⁶Nótese que para obtener la última igualdad basta utilizar la Ec. 3.460, la relación de recurrencia de las funciones gamma incompleta con $a = l + 1/2$ y $x = pr^2$, así como la expresión obtenida para la constante N_{lm} .

y determinaremos su transformada de Fourier. Comencemos por determinar la transformada de Fourier de la función correspondiente al término izquierdo de la ecuación, partiendo de la transformada de Fourier inversa

$$V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \hat{V}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}. \quad (3.468)$$

Si aplicamos el operador laplaciano a ambos lados de la igualdad, se obtiene

$$\nabla^2 V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = -\frac{k^2}{(2\pi)^{3/2}} \int \hat{V}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}. \quad (3.469)$$

La transformada de Fourier correspondiente a la distribución de carga, que aparece en el término derecho de la Ec. 3.467, viene dada por

$$\rho_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \hat{\rho}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}. \quad (3.470)$$

Sin más que introducir las Ecs. 3.469 y 3.470 en la ecuación de Poisson, se obtiene

$$\frac{k^2}{(2\pi)^{3/2}} \int \hat{V}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k} = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \int \hat{\rho}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}, \quad (3.471)$$

por lo que debe cumplirse que

$$\hat{V}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \hat{\rho}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}), \quad (3.472)$$

en la que la transformada de Fourier del potencial se escribe en términos de la transformada de Fourier de la distribución de carga que lo genera. De este modo, hemos trasladado nuestro objetivo inicial de obtener la transformada de Fourier del potencial al de obtener la transformada de Fourier de la distribución de carga. Para cumplir nuestro nuevo objetivo partimos de la ecuación (véase la Ref. [18], pág. 301)

$$2\pi^2 i^l \frac{\delta(q-r)}{q^2} S_{lm}(\hat{r}) = \int j_l(qk) S_{lm}(\hat{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}, \quad (3.473)$$

multiplicamos por $N_{lm} q^{l+2} e^{-pq^2}$, integramos la variable q en el intervalo $[0, \infty)$, y, finalmente, tenemos en cuenta las propiedades de la función delta de Dirac, con lo que se obtiene

$$2\pi^2 i^l \rho_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = N_{lm} \int F_l(k) S_{lm}(\hat{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}, \quad (3.474)$$

donde

$$F_l(k) = \int_0^\infty j_l(kq)q^{l+2}e^{-pq^2}dq. \quad (3.475)$$

Reorganizando la Ec. 3.474 y tomando complejos conjugados, la distribución de carga puede escribirse como

$$\rho_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \sqrt{\frac{2}{\pi}} (-1)^l i^l N_{lm} S_{lm}(\hat{k}) F_l(k) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}. \quad (3.476)$$

Teniendo en cuenta la definición de la transformada de Fourier inversa, Ec. 3.466, es posible identificar

$$\hat{\rho}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (-1)^l i^l N_{lm} S_{lm}(\hat{k}) F_l(k), \quad (3.477)$$

que sustituyendo en la Ec. 3.472 permite obtener

$$\hat{V}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}) = 4\sqrt{2\pi} (-1)^l i^l N_{lm} S_{lm}(\hat{k}) \frac{F_l(k)}{k^2}, \quad (3.478)$$

donde la transformada de Fourier del potencial se expresa en términos de las integrales F_l . De nuevo, hemos trasladado el objetivo de partida, que consistía en obtener la transformada de Fourier del potencial, al de obtener expresiones analíticas para las integrales F_l . Para evaluar estas integrales emplearemos la relación de recurrencia entre funciones esféricas de Bessel,

$$j_{l-1}(x) = \frac{1}{x^{l+1}} \frac{d}{dx} [j_l(x)x^{l+1}], \quad (3.479)$$

e integraremos por partes, con lo que se obtiene

$$F_l(k) = \frac{k}{2p} F_{l-1}(k). \quad (3.480)$$

Esta relación permite establecer que

$$F_l(k) = \left(\frac{k}{2p}\right)^l F_0(k), \quad (3.481)$$

donde

$$F_0(k) = \frac{1}{k} \int_0^\infty \text{sen}(kq) q e^{-pq^2} dq \quad (3.482)$$

se obtiene sustituyendo en la Ec. 3.475 el valor de la función de Bessel de orden cero,

$$j_0(kq) = \frac{\text{sen}(kq)}{kq}. \quad (3.483)$$

Si integramos por partes F_0 , se obtiene

$$F_0(k) = \frac{1}{2p} \int_0^\infty \cos(kq) e^{-pq^2} dq = \frac{1}{4p} \int_{-\infty}^\infty \cos(kq) e^{-pq^2} dq, \quad (3.484)$$

donde la segunda identidad es consecuencia de que la integral sea par. Si utilizamos la definición de la función exponencial $e^{ix} = \cos(x) + i\text{sen}(x)$, y tenemos en cuenta que la función seno es impar, la ecuación anterior puede escribirse alternativamente como

$$F_0(k) = \frac{1}{4p} \int_{-\infty}^\infty e^{-pq^2} e^{ikq} dq. \quad (3.485)$$

La integral de la ecuación precedente puede relacionarse con la transformada de Fourier de la función gaussiana e^{-pq^2} ,

$$\hat{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty e^{-pq^2} e^{ikq} dq = \frac{1}{\sqrt{2p}} e^{-k^2/4p}, \quad (3.486)$$

con lo que

$$F_0(k) = \frac{\sqrt{\pi}}{4p^{3/2}} e^{-k^2/4p}, \quad (3.487)$$

y

$$F_l(k) = \frac{k^l \sqrt{\pi}}{2^{l+2} p^{l+3/2}} e^{-k^2/4p}. \quad (3.488)$$

De este modo, la transformada de Fourier del potencial es

$$\hat{V}_{lm}^{\text{cont}}(\vec{k}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(-1)^{l_i} i^l}{(2l-1)!!} S_{lm}(\hat{k}) k^{l-2} e^{-k^2/4p}, \quad (3.489)$$

una vez sustituida la constante de normalización N_{lm} . Por último, expresaremos V_{lm}^{cont} como la transformada de Fourier inversa,

$$V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{r}) = \frac{(-1)^{l_i} i^l}{2\pi^2 (2l-1)!!} \int S_m(\hat{k}) k^{l-2} e^{-k^2/4p} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}, \quad (3.490)$$

expresión que sólo será simplificable cuando se sume en todo el espacio recíproco, tal y como veremos más adelante.

En este momento podemos recuperar la suma de red del potencial de Madelung multipolar:

$$\begin{aligned} V_{\text{mad}}^{lm}(\vec{x}) &= \sum_{\vec{R}}' V_{lm}(\vec{R} + \vec{x}) = \sum_{\vec{R}}' V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{R} + \vec{x}) + \sum_{\vec{R}}' V_{lm}^{\text{sr}}(\vec{R} + \vec{x}) \\ &= V_{lm}'(\vec{x}) + V_{lm}^{\text{rea}}(\vec{x}), \end{aligned} \quad (3.491)$$

donde se han definido dos sumas de red, V'_{lm} y V_{lm}^{rea} . La última de ellas puede escribirse como

$$V_{lm}^{\text{rea}}(\vec{x}) = \frac{2^l}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} \sum'_{\vec{R}}^{\text{red}} \Gamma(l+1/2, p|\vec{R}+\vec{x}|^2) \frac{S_{lm}(\widehat{\vec{R}+\vec{x}})}{|\vec{R}+\vec{x}|^{l+1}}, \quad (3.492)$$

sin más que sustituir $V_{lm}^{\text{sr}}(\vec{R}+\vec{x})$ por su expresión analítica, que viene determinada mediante la Ec. 3.464. Esta suma en el espacio real es de rápida convergencia, gracias a las propiedades de la función gamma incompleta que ya hemos mencionado. Por su parte, V'_{lm} puede escribirse como

$$V'_{lm}(\vec{x}) = \frac{(-1)^l i^l}{2\pi^2(2l-1)!!} \sum'_{\vec{R}}^{\text{red}} \int S_{lm}(\hat{k}) k^{l-2} e^{-k^2/4p} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}+\vec{x})} d\vec{k}, \quad (3.493)$$

donde hemos utilizado la Ec. 3.490 para sustituir a $V_{lm}^{\text{cont}}(\vec{R}+\vec{x})$. Esta suma de red es bastante más complicada. Para evaluarla se transformará la suma a la red recíproca mediante la igualdad

$$\sum_{\vec{R}}^{\text{red}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} = \frac{(2\pi)^3}{\Delta} \sum_{\vec{K}}^{\text{red}} \delta(\vec{k}-\vec{K}), \quad (3.494)$$

donde Δ es el volumen de la celda unidad en el espacio real. En esta igualdad la suma a la red real no excluye el valor $\vec{R}=\vec{0}$ cuando $\vec{x}=\vec{0}$, pero puede relacionarse con la suma de red que si lo excluye mediante la igualdad

$$\sum_{\vec{R}}^{\text{red}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} = \sum'_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{0}} \delta_{\vec{x},\vec{0}}, \quad (3.495)$$

donde $\delta_{\vec{x},\vec{0}} = \delta_{x_1,0}\delta_{x_2,0}\delta_{x_3,0}$ y $\vec{x} = x_1\vec{a} + x_2\vec{b} + x_3\vec{c}$. Así, combinando las Ecs. 3.494 y 3.495 se obtiene

$$\sum'_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} = \frac{(2\pi)^3}{\Delta} \sum_{\vec{K}}^{\text{red}} \delta(\vec{k}-\vec{K}) - e^{-i\vec{k}\cdot\vec{0}} \delta_{\vec{x},\vec{0}}. \quad (3.496)$$

Sin embargo, para poder intercambiar el sumatorio y la integral en V'_{lm} debemos de eliminar del recinto de integración al origen de coordenadas, ya que si no se introduciría una singularidad. Para ello, excluimos una esfera de radio infinitesimal ε del recinto de integración, cuya contribución se

dicutirá posteriormente. La contribución restante tras estas consideraciones será

$$\begin{aligned} V'_{lm}(\vec{x}) &= \frac{(-1)^l i^l}{2\pi^2(2l-1)!!} \int_{\varepsilon} d\vec{k} S_{lm}(\hat{k}) k^{l-2} e^{-k^2/4p} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \sum'_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \\ &= V_{lm}^{\text{rec}}(\vec{x}) + V_{lm}^{\text{self}}(\vec{x}), \end{aligned} \quad (3.497)$$

donde \int_{ε} simboliza la integral triple en que se ha excluido la esfera infinitesimal y

$$\begin{aligned} V_{lm}^{\text{rec}}(\vec{x}) &= \frac{4\pi(-1)^l i^l}{\Delta(2l-1)!!} \int_{\varepsilon} d\vec{k} S_{lm}(\hat{k}) k^{l-2} e^{-k^2/4p} \\ &\quad \times e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \sum'_{\vec{K}} \delta(\vec{k} - \vec{K}), \end{aligned} \quad (3.498)$$

$$V_{lm}^{\text{self}}(\vec{x}) = -\frac{(-1)^l i^l}{2\pi^2(2l-1)!!} \int_{\varepsilon} d\vec{k} S_{lm}(\hat{k}) k^{l-2} e^{-k^2/4p} \delta_{\vec{x},\vec{0}}. \quad (3.499)$$

Consideraremos, a continuación, la contribución V_{lm}^{rec} . Si resolvemos la delta de Dirac de la Ec. 3.498, se obtiene

$$V_{lm}^{\text{rec}}(\vec{x}) = \frac{4\pi(-1)^l i^l}{\Delta(2l-1)!!} \sum'_{\vec{K}} S_{lm}(\hat{K}) K^{l-2} e^{-K^2/4p} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{x}}, \quad (3.500)$$

donde el sumatorio de la red recíproca excluye siempre al origen de coordenadas, ya que, si excluimos el origen de la integral, la delta de Dirac $\delta(\vec{k} - \vec{0})$ resulta en una integral nula. Este sumatorio puede simplificarse aún más si tenemos en cuenta que la red recíproca es siempre centrosimétrica, es decir, para cada vector \vec{K} existe siempre otro vector $-\vec{K}$ en la red. De este modo, podemos proponer un sumatorio en el que sólo participen vectores \vec{K} no nulos y en el que, para cualesquiera dos vectores \vec{K}_1 y \vec{K}_2 , siempre se cumpla que $\vec{K}_1 - \vec{K}_2 \neq 0$. Simbolizando este sumatorio como $\sum'_{\vec{K}}^{\text{redc}}$, la Ec. 3.500 puede escribirse como

$$V_{lm}^{\text{rec}}(\vec{x}) = \frac{4\pi}{\Delta(2l-1)!!} \sum'_{\vec{K}}^{\text{redc}} S_{lm}(\hat{K}) K^{l-2} e^{-K^2/4p} \Upsilon_l(\vec{K}, \vec{x}), \quad (3.501)$$

donde hemos utilizado la relación $S_{lm}(-\vec{K}) = (-1)^l S_{lm}(\vec{K})$, así como hemos definido la función

$$\Upsilon_l(\vec{K}, \vec{x}) = i^l \left[e^{i\vec{K}\cdot\vec{x}} + (-1)^l e^{-i\vec{K}\cdot\vec{x}} \right]. \quad (3.502)$$

Esta función Υ_l sólo toma valores reales en función de la paridad de l . Así, si l es par tenemos

$$\Upsilon_l(\vec{K}, \vec{x}) = 2(-1)^{l/2} \cos(\vec{K} \cdot \vec{x}), \quad (3.503)$$

mientras que si l es impar

$$\Upsilon_l(\vec{K}, \vec{x}) = 2(-1)^{(l+1)/2} \text{sen}(\vec{K} \cdot \vec{x}). \quad (3.504)$$

Para obtener la expresión final de V_{lm}^{rec} debemos considerar una última simplificación. Como hemos venido suponiendo, \vec{K} representa a un vector de la red recíproca y, por tanto, puede escribirse como

$$\vec{K} = h\vec{a}^* + kb^* + lc^*, \quad (3.505)$$

donde h, k y l son números enteros, mientras que los vectores \vec{a}^* , \vec{b}^* y \vec{c}^* , que originan la red recíproca, vienen determinados por:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\Delta}, \quad (3.506)$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\Delta}, \quad (3.507)$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\Delta}. \quad (3.508)$$

Sin embargo, podemos utilizar una definición alternativa para la red recíproca, con vectores $(\vec{a}^{*'}, \vec{b}^{*'}, \vec{c}^{*'})$ que se relacionan con los vectores $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ mediante las expresiones $\vec{a}^{*'} = 2\pi\vec{a}^*$, $\vec{b}^{*'} = 2\pi\vec{b}^*$ y $\vec{c}^{*'} = 2\pi\vec{c}^*$. De este modo, el vector \vec{K}' con coordenadas (h, k, l) en esta red alternativa puede relacionarse con el original, Ec. 3.505, mediante la expresión

$$\vec{K}' = 2\pi\vec{K}, \quad (3.509)$$

es decir, expresamos el vector \vec{K} en radianes. Con todo esto, la contribución V_{lm}^{rec} toma la forma final

$$V_{lm}^{\text{rec}}(\vec{x}) = \frac{1}{\pi\Delta(2l-1)!!} \sum_{\vec{K}}^{\text{redc}} S_{lm}(\hat{K})(2\pi K)^l \frac{e^{-\pi^2 K^2/p}}{K^2} \Upsilon_l(2\pi\vec{K}, \vec{x}). \quad (3.510)$$

Esta suma en el espacio recíproco es de rápida convergencia, al estar modulada por la función gaussiana $e^{-\frac{\pi^2}{p}K^2}$.

Consideremos, a continuación, la contribución V_{lm}^{self} . Para resolver la integral de la Ec. 3.499 debemos notar que la parte angular del integrando

involucra a un único armónico esférico o, equivalentemente, la integral de éste con el armónico esférico $S_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$, por lo que

$$V_{lm}^{\text{self}} = -\frac{1}{\pi^{3/2}} \int_{\varepsilon}^{\infty} e^{-k^2/4p} dk \delta_{\vec{x},\vec{0}} \delta_{l,0}. \quad (3.511)$$

Para resolver esta última integral radial, tenemos en cuenta que el integrando permanece finito cuando $\varepsilon \rightarrow 0$, de modo que el límite coincide con la integral entre $[0, \infty)$, y

$$V_{lm}^{\text{self}} = -\frac{\sqrt{p}}{\pi} \delta_{\vec{x},\vec{0}} \delta_{l,0} \quad (3.512)$$

es la expresión final.

Para concluir con esta Subsección, debemos comentar la contribución al potencial de Madelung de la esfera de radio ε en torno al origen, que denotaremos como

$$\Delta V_{lm}(\vec{x}) = \frac{i^l}{2\pi^2(2l-1)!!} \sum_{\vec{R}}^{\text{red}} \int_{\varepsilon} S_{lm}(\hat{k}) k^{l-2} e^{-k^2/4p} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}+\vec{x})}. \quad (3.513)$$

Empleando la relación 3.494, se puede demostrar que

$$\Delta V_{lm}(\vec{x}) = \frac{4\pi i^l}{\Delta(2l-1)!!} \int_{\varepsilon} S_{lm}(\hat{k}) k^{l-2} e^{-k^2/4p} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \delta(\vec{k}), \quad (3.514)$$

ya que el resto de deltas de Dirac son nulos en esta región cuando $\varepsilon \rightarrow 0$. Aunque aparecen singularidades cuando $l \leq 2$, estos términos no tienen ninguna influencia en un cristal ideal, al que se supone infinito y carente de frontera, y cuyas propiedades físicas han de ser periódicas, en particular el potencial. Por tanto, está justificado el despreciar estos términos.

En las ecuaciones que definen al potencial de Madelung aparece el parámetro p . Este parámetro puede describirse como

$$p = \frac{1}{\eta^2}, \quad (3.515)$$

donde el parámetro η suele tomarse como

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{\min}^* a_{\max}^*}} \quad (3.516)$$

siendo a_{\min}^* y a_{\max}^* los módulos mínimo y máximo de los vectores de base de la red recíproca, de modo que la convergencia de todas las sumas sea óptima.

3.7. El programa gPI

Podemos considerar que en el enlace químico entran en juego tres contribuciones: una deformación isótropa de los átomos al acomodarse al entorno, una deformación no esférica gobernada por la simetría del entorno y, por último, un cambio fundamental en la naturaleza de las funciones locales, que ya no pueden ser monocéntricas ni asociadas a átomos particulares. De estas tres contribuciones el método *ai*PI incorpora con éxito tan sólo la primera, fundamental en la energía de formación de los sistemas iónicos. Por su parte, el método gPI es capaz de incorporar el siguiente grado de covalencia en la descripción del sistema al tener en cuenta la deformación no esférica de las densidades electrónicas. Aunque una base monocéntrica completa podría describir una función cualquiera, la necesidad de emplear bases finitas imposibilita tener en cuenta la tercera y definitoria contribución al enlace covalente, esto es, el carácter multicéntrico del mismo.

Permitir que la función de onda sea no esférica conlleva un gran cambio en la implementación final del método gPI, aunque sus ecuaciones básicas apenas se modifiquen con respecto al método *ai*PI. Por ello, se ha generado un nuevo código a partir de la última versión del programa para el método *ai*PI, conocida como `pi7r15`. Este nuevo código gPI, que ya hemos mencionado con anterioridad, implementa el método gPI, el cual ha sido especificado completamente en las Secciones precedentes.

El método gPI permite realizar cálculos mecanocuánticos en clústeres finitos compuestos por centenares de átomos y en cristales ideales, así como en cristales infinitos dopados con impurezas. En el curso de un cálculo gPI el enlace aparece por medio de interacciones directas y deformaciones electrónicas de los iones, aunque nunca por combinación lineal de las funciones de base (LCAO) de los mismos, lo que conlleva un escalado lineal del método gPI con respecto al número de grupos que componen el sistema. Esto explica el dramático descenso que presenta el método gPI frente a los cálculos basados en LCAO en el número y tipo de integrales a ser computadas, así como el descenso en el tiempo de ejecución. Por tanto, el método gPI es adecuado para el cálculo de la estructura electrónica en sistemas cuyo tamaño sería prohibitivo para otros métodos mecanocuánticos.

Los cálculos gPI son realizados para una geometría específica de los sistemas y no permiten optimizar la misma. Sin embargo, se han desarrollado programas externos o *drivers* que gobiernen estas optimizaciones llamando sucesivamente al código gPI.

Describamos los estadios básicos que componen un cálculo gPI. Al inicio, el sistema en estudio se divide en tipos de iones monoatómicos que no sean equivalentes por simetría y que denominaremos abreviadamente como

centros. Para cada centro debe de suministrarse: (a) el conjunto de orbitales radiales STO que permite generar las funciones de base; (b) los coeficientes de simetría que determinan las funciones de simetría; y (c) los coeficientes orbitales iniciales y la ocupación electrónica de los mismos. A continuación, se almacenan para cada centro: (a) las matrices de integrales monocéntricas mono y bielectrónicas; (b) las integrales primitivas de interacción; y (c) la matriz bicéntrica de corto rango del potencial nuclear (Ec. 3.385).⁴⁷ En el caso del cálculo de impurezas se debe ir más allá. Dado que la descripción orbital de la red pura está congelada, es posible acumular no sólo las integrales básicas con los distintos tipos de iones de la red, sino también las propias matrices de interacción. Así, se construye una matriz $\mathbf{V}_{\text{no loc}}^R$ en la que se acumulan todas las interacciones del ion R de la impureza con la red congelada. El algoritmo gPI procede, entonces, mediante una serie de ciclos. Cada ciclo consiste en sucesivos cálculos para los diferentes centros en el campo generado por el resto del sistema y está compuesto por las siguientes etapas: (a) se recuperan las matrices de integrales monocéntricas; (b) se calculan las interacciones multipolares que componen los términos de largo rango de las matrices de integrales bicéntricas; (c) se recuperan las integrales primitivas de interacción y se multiplican en los casos necesarios por las matrices densidad, de cambio ($A_{\Gamma'ab}^S$, Ec. 3.233) o de proyección ($P_{\Gamma'ab}^S$, Ec. 3.237), generando los términos de corto rango de las matrices de integrales bicéntricas; (d) se forma el operador de Fock del centro activo y se resuelve la ecuación de Fock mediante el formalismo de Roothaan y Bagus; y (e) se utilizan los nuevos coeficientes orbitales obtenidos en la etapa (d) para computar las nuevas matrices densidad, de cambio y proyección del centro activo. Los ciclos son repetidos hasta que se alcanza la convergencia para las propiedades locales y globales del sistema, generalmente monitorizadas por el valor de la energía total y la energía cristalina molar en el caso de clústeres y cristales ideales, así como de la energía local en el caso de cristales dopados. La convergencia es generalmente alcanzada después de unos pocos ciclos, dependiendo de la naturaleza del sistema y de la bondad del *guess* inicial.

En la Subsección 3.7.1 presentaremos una descripción del programa gPI. En la Subsección 3.7.2 nos detendremos a comparar los resultados obtenidos con el programa gPI y su precursor, el programa pi7r15, en una situación en que deben de converger, esto es, para iones con simetría esférica.

⁴⁷Nótese que entendemos por integrales primitivas de interacción a las supermatrices $O_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS}$ (Ec. 3.355) y $W_{\Gamma pq, \Gamma' ab}^{RS, sr}$ (Ec. 3.368), ambas independientes de los coeficientes orbitales, así como el supervector $(\mathbf{V}_{\text{nuc, sr}}^{RS})_{\Gamma pq}$ (Ec. 3.377).

3.7.1. Descripción del programa

Un cálculo gPI es conducido mediante una colección de órdenes que pueden ser introducidas directamente en el terminal o, más comúnmente, a través de un fichero de texto. Asimismo, los ficheros que contienen las órdenes son leídos como líneas de caracteres y descompuestos internamente en palabras clave, variables enteras, variables reales y variables de caracteres. Estos ficheros admiten formato libre excepto para las siguientes condiciones: (a) los signos de puntuación no están permitidos, por lo que las palabras deben separarse, al menos, por un carácter en blanco; y (b) cada orden debe escribirse en una única línea del fichero. Las letras mayúsculas y minúsculas pueden ser utilizadas indistintamente, exceptuando los nombres de ficheros en los que se sigue el convenio apropiado del sistema operativo utilizado. Todos los ficheros de entrada y salida, así como los cálculos internos del programa, emplean unidades atómicas.

Las órdenes descritas mediante palabras claves pueden clasificarse en: (A) **generales**, ya que permiten ajustar diversos parámetros y opciones del programa, así como activar diversos módulos que lo componen; (B) **crystal**, especializadas en el cálculo de cristales puros ideales; (C) **cluster**, especializadas en el cálculo de moléculas y clústeres finitos; y (D) **impureza**, dedicadas al cálculo de cristales tridimensionales dopados. El primer grupo es interpretado y ejecutado por la rutina **shell**, y los tres restantes por las rutinas **crystal**, **cluster** e **impurity**, respectivamente. Todas las órdenes del código gPI aparecen descritas detalladamente en el Apéndice C.

Cada centro considerado en un cálculo tiene asociados tres ficheros distintos. El primero, heredado del programa **pi7r15**, contiene los orbitales radiales STO, así como los coeficientes orbitales y la configuración electrónica para los iones en el vacío o, equivalentemente, con simetría esférica. El segundo contiene los coeficientes de simetría necesarios para construir las funciones adaptadas a la simetría, así como etiquetas para las distintas *irreps* y el número de subespecies que componen cada una de ellas.⁴⁸ Por último, el tercero de los ficheros incluye los coeficientes orbitales y, en general, toda la información concerniente a la estructura electrónica del centro, pero teniendo en cuenta la simetría local. Esta información también puede ser inferida a partir de la simetría esférica en sistemas de capa cerrada. La estructura de estos ficheros iónicos también se presenta en el Apéndice C.

El código fuente del programa gPI ha sido construido a partir de 94 rutinas, que pueden organizarse en bloques acordes con su función. A su vez, cada

⁴⁸Es importante notar que es responsabilidad del usuario que las funciones adaptadas a la simetría correspondan a la simetría local del centro, lo que permite restringir la simetría a voluntad.

rutina ha sido documentada en el código fuente, por lo que sólo dedicaremos una breve descripción para las mismas.

El primer bloque, que denominaremos como **bloque principal**, está compuesto por las rutinas: `gpi`, `shell`, `fillmat`, `rshinit`, `rsh`, `rgaunt`, `cgaunt`, `tocart`, `torecsp`, `crystal`, `cluster`, `impurity`, `vacuo`, `edef`, `setvars`, `showvars` y `help`. La rutina `gpi` extrae los nombres de los ficheros de entrada y salida de datos indicados en la línea de comando que invoca al programa, aunque, si se omitiesen, utilizaría las unidades estándar del ordenador por defecto. Las órdenes generales son secuencialmente leídas, interpretadas y ejecutadas por la rutina `shell`. Los cálculos concernientes a cristales ideales son conducidos por la rutina `crystal` hasta que se alcanza la convergencia para la energía cristalina molar. Similarmente, las rutinas `cluster` e `impurity` interpretan las órdenes concernientes a los cálculos con clústeres y cristales dopados, respectivamente, dirigiendo el código hasta la convergencia de la energía del sistema apropiada. En la rutina `fillmat` se definen los valores por defecto para las variables de control del programa, además de precomputar matrices relacionadas con los coeficientes N_l (Ec. 2.69), $P_{l_1 l_2}$ (Ec. 3.402), $\Delta_{l_1 l_2}$ (Ec. 2.130), B_{ab} (Ec. 3.348), $C_{n_1 n_2 u}$ (Ec. 3.331) y E (Ec. 3.349), que se utilizarán en el cálculo de las interacciones multipolares y las integrales bicéntricas. Para completar el proceso de obtención de matrices de uso recurrente, las rutinas `rshinit`, `rgaunt` y `cgaunt` precomputan y almacenan los coeficientes de Gaunt entre armónicos esféricos reales, mientras que la rutina `rsh` obtiene los armónicos esféricos reales en las diferentes partes del código donde su uso se hace necesario. La rutina `rsh` utiliza coordenadas cartesianas en vez de coordenadas polares esféricas, más costosas de obtener, por lo que requiere transformaciones a sistemas cartesianos antes de ser invocada. La rutina `tocart` transforma las coordenadas cristalográficas en coordenadas cartesianas. La rutina `torecsp` es una modificación de la anterior, donde se parte de coordenadas en el espacio recíproco. La rutina `vacuo`, invocada por `shell` cuando ejecuta la orden homónima, realiza un cálculo SCF para un átomo aislado con la simetría local que se le imponga y que, por tanto, no tiene por qué ser obligatoriamente esférica. Las variables de control pueden ser modificadas mediante la orden `set`, interpretada y ejecutada por la rutina `setvars`. A su vez, la rutina `showvars` genera una lista completa de los valores en vigor para estas variables. La rutina `help` imprime una breve descripción de las órdenes compatibles con el código. Finalmente, la rutina `edef` calcula la energía de deformación de un átomo o ion.

El segundo bloque, que denominaremos como **bloque de ficheros para la descripción iónica**, está constituido por las rutinas: `readion`, `readulm`, `readcoef`, `writecoef` y `writeion`. Como hemos indicado anteriormente, cada centro presenta tres ficheros de descripción iónica. La rutina `readion` se en-

carga de leer el primero de ellos, que contiene los orbitales radiales STO y los coeficientes orbitales y la configuración electrónica para la simetría esférica. La rutina `readulm` hace lo propio con el fichero que contiene los coeficientes de simetría. Por su parte, la rutina `readcoef` puede operar de dos formas alternativas: (a) leer el fichero que contiene los coeficientes orbitales y el resto de información de la estructura electrónica del centro, sujeta a la simetría local del mismo; y (b) inferir la información anterior a partir de la suministrada para la simetría esférica en el primer fichero, siempre y cuando el sistema sea de capa cerrada. Durante un cálculo, los ficheros leídos por las rutinas `readion` y `readulm` permanecen inalterados. Sin embargo, el fichero leído por la rutina `readcoef` suele ser sobrescrito con la información final de salida por medio de la rutina `writcoef`. Opcionalmente, el programa puede realizar un promedio esférico de la descripción orbital final, y sobrescribir el fichero leído por `readion` mediante la rutina `writeion`.

El tercer bloque, que denominaremos como **bloque de las integrales monocéntricas**, está constituido por las rutinas: `istupq`, `rsupk` y `rcsupk`. La rutina `istupq` es la responsable de obtener las integrales monocéntricas mono y bielectrónicas. Las matrices de integrales monocéntricas monoelectrónicas son simétricas, por lo que sólo los elementos diagonales y del triángulo inferior son computados y almacenados en supervectores o vectores unidimensionales. Siguiendo la convención de Roothaan y Bagus, la densidad de carga Γpq es almacenada en el elemento

$$k = t(\Gamma, p, q) = \sum_{\Gamma'=1}^{\Gamma-1} \frac{1}{2} N_{\text{sto}}(\Gamma') [N_{\text{sto}}(\Gamma') + 1] + \frac{1}{2} p(p-1) + q, \quad (3.517)$$

donde la suma recorre las diferentes *irreps* según el orden interno en que han sido almacenadas, mientras que $N_{\text{sto}}(\Gamma)$ es el número de orbitales STO asociados a la *irrep* Γ . Las matrices de integrales monocéntricas bielectrónicas $(\mathcal{P}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$ y $(\mathcal{Q}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$ exhiben la misma simetría para cada densidad de carga Γpq y $\Gamma' rs$, además de presentar la simetría de intercambio entre ambas densidades. Es posible ahorrar espacio de memoria si computamos y almacenamos los elementos no equivalentes de estas matrices en sendos vectores unidimensionales o supermatrices, en los cuales los elementos $(\mathcal{P}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$ y $(\mathcal{Q}^R)_{\Gamma pq, \Gamma' rs}$ ocupan la posición

$$k = \frac{1}{2} t(\Gamma, p, q) [t(\Gamma, p, q) - 1] + t(\Gamma', r, s). \quad (3.518)$$

Las integrales radiales entre cuatro STO, Ec. 3.204, se obtienen mediante la rutina `rsupk`, mientras que la rutina `rcsupk` realiza una tarea equivalente para las integrales corregidas con el hueco de Coulomb.

El cuarto bloque, que denominaremos como **bloque de las integrales bicéntricas**, está compuesto por las rutinas: `intred`, `intimp`, `nuclear`, `coulint` y `overlap`. El cálculo de las integrales bicéntricas, dirigido por la rutina `intred` para clústeres y cristales ideales, así como por la rutina `intimp` para los cristales dopados, es, con diferencia, el que más tiempo consume en el código gPI. La rutina `nuclear` evalúa los términos de corto rango para la matriz de atracción nuclear y el potencial local. Por su parte, la rutina `coulint` evalúa las integrales bicéntricas $W_{\Gamma pq, \Gamma' rs}^{RS, sr}$ (Ec. 3.368), mientras que la rutina `overlap` hace lo propio con las integrales $O_{\Gamma pq, \Gamma' rs}^{RS}$ (Ec. 3.355).

El quinto bloque, que denominaremos como **bloque del proceso atómico SCF**, está compuesto por las rutinas: `scfat`, `densi`, `fockv`, `jdaaa`, `jacvao`, `qcksort`, `extra`, `energ`, `localenr`, `scfout` y `uchf`. La rutina `scfat` resuelve las ecuaciones de Fock grupales del ion activo, según el formalismo de Roothaan y Bagus para el proceso SCF. Las rutinas restantes de este bloque calculan ciertas partes de este proceso. La rutina `densi` calcula las matrices densidad total y de capa abierta para los coeficientes orbitales temporales propios de cada iteración SCF. Estas matrices densidad, junto con las matrices de integrales monocéntricas y bicéntricas obtenidas en bloques precedentes, son utilizadas por la rutina `fockv` para construir las matrices de Fock de capa cerrada y abierta. Estas matrices de Fock están bloqueadas por simetría y la rutina `jdaaa` se encarga de dirigir el proceso de diagonalización de los diversos bloques. Además, el proceso por bloque consta de las siguientes etapas: (a) las funciones de base del centro activo son, en general, no ortogonales, por lo que se realiza una **ortogonalización canónica** [74] de las mismas; (b) la matriz de transformación de la ortogonalización es utilizada para obtener unas nuevas matrices de Fock, mediante una transformación de semejanza; (c) se diagonalizan las matrices de Fock transformadas, obteniéndose la matriz transformada de los coeficientes orbitales, así como las energías orbitales; (d) se obtiene la matriz de los coeficientes orbitales, sin más que multiplicar la matriz de transformación de la ortogonalización por la matriz de coeficientes modificados; y (e) se ordenan los vectores de la matriz de los coeficientes y sus energías orbitales, lo que permite seleccionar los orbitales ocupados. Para llevar a cabo las diagonalizaciones de matrices simétricas necesarias en las etapas (a) y (c) se utiliza la rutina `jacvao`, que emplea el método de Jacobi. A su vez, para llevar a cabo el ordenamiento de los vectores de la etapa (e) se utiliza la rutina `qcksort`. La convergencia en el proceso SCF puede ser acelerada mediante la extrapolación de los coeficientes orbitales. Dicha extrapolación, llevada a cabo por la rutina `extra`, utiliza los coeficientes de los tres ciclos SCF previos y es invocada cada tres iteraciones. Una vez que el proceso SCF ha convergido, la rutina `energ` determina las energías propias

del método gPI, mientras la rutina `scfout` imprime los resultados más significativos. Adicionalmente, la rutina `uchf` es utilizada en los cálculos uCHF para determinar la energías de correlación. Finalmente, la rutina `localenr` es utilizada en los cálculos con cristales dopados para determinar la energía local.

El sexto bloque, que denominaremos como **bloque de las matrices de cambio y proyección**, está formado por las rutinas: `vefion`, `ynver` y `tripod`. La rutina `vefion` conduce el proceso de obtención de las matrices de cambio y proyección del ion activo R , almacenando los supervectores $A_{\Gamma'ab}^R$ (Ec. 3.233) y $P_{\Gamma'ab}^R$ (Ec. 3.237, aunque el programa permite otros proyectores, como se comentó en la Subsección 3.2.1 y se describe en el Apéndice C. A su vez, se sirve de la rutina `ynver` para obtener, mediante el método de Gauss–Jordan, el inverso de las matrices de solapamiento, necesarias en la obtención de la matriz \mathbf{A}^R . Finalmente, la rutina `tripod` es utilizada, en diferentes etapas del proceso, para calcular la multiplicación de tres matrices dadas en forma de supervectores.

El séptimo bloque, que denominaremos como **bloque del análisis del entorno**, está formado por las rutinas: `envcrys`, `envclus` y `envimp`. Para obtener la suma de red de las integrales bicéntricas de corto rango necesitamos conocer las coordenadas relativas de todos los iones congelados respecto del ion activo. Además, al tratarse de términos de decaimiento rápido con la distancia, la suma de red se realiza hasta la convergencia. Para cada centro o tipo de ion del sistema se forman capas en orden creciente de distancias interiónicas, donde cada capa está formada por iones de la misma especie a la misma distancia del ion activo. De este modo, las rutinas `envcrys`, `envclus` y `envimp` son las encargadas de generar estas capas, que se sumarán hasta la convergencia en el cálculo de las integrales bicéntricas de corto rango, para cristales puros, clústeres finitos y cristales dopados, respectivamente.

El octavo bloque, que denominaremos como **bloque de evaluación de interacciones de largo rango en redes cristalinas**, consta de las siguientes rutinas: `preewald`, `sewald`, `tewald`, `incog` y `gamma`. La rutina `sewald` evalúa el potencial de red total de largo rango (Ec. 3.436), así como la rutina `tewald` hace lo propio con los términos $(V_{mp}^R)_{\Gamma pq}$ (Ec. 3.434). Para poder utilizar estas rutinas es necesario obtener previamente los parámetros de red y el tensor métrico de la red recíproca, y el parámetro de Ewald η , así como precomputar algunos vectores relacionados con los vectores de traslación en las redes real y recíproca. Todo ello es llevado a cabo por la rutina `preewald`. Además, las rutinas `sewald` y `tewald` necesitan evaluar funciones gamma incompletas en sus cálculos, para lo que se invoca a la rutina `incog` la cual, a su vez, hace uso de la rutina `gamma` para evaluar a las funciones gamma.

El noveno bloque, que denominaremos como **bloque de manipulaciones de los grupos espaciales de simetría**, está constituido por las rutinas: `spgr`, `sgerrs`, `sglpak`, `sglatc`, `ifcent`, `ortho`, `sgrmat`, `sgtrcf`, `sgmtml` y `sgprnt`. Para la manipulación de los grupos espaciales de simetría se han adaptado las rutinas creadas por Allen C. Larson [175]. La rutina principal `spgr` interpreta el símbolo del grupo espacial y construye los elementos de simetría, los vectores centrados, el sistema cristalino, el grupo de Laue, etc. Las restantes rutinas realizan las tareas específicas: (1) `sgerrs` se encarga de imprimir los mensajes de error concernientes a las manipulaciones de simetría; (2) `sglpak` reconoce los caracteres $-x$ en el nombre del grupo espacial, y transforma apropiadamente las matrices de rotación; (3) `sglatc` determina el grupo de Laue, así como los ejes en el caso de grupos monoclinicos; (4) `ifcent` determina los vectores de centrado para las redes I y F; (5) `ortho` analiza las redes ortorrómbicas; (6) `sgrmat` construye matrices de rotación a partir de sus elementos; (7) `sgtrcf` solventa conflictos con la simetría traslacional, imprimiendo mensajes de error cuando es necesario; (8) `sgmtml` multiplica matrices relacionadas con la existencia de ejes impropios; y (8) `sgprnt` imprime información relevante sobre el grupo espacial de simetría.

El décimo bloque, que denominaremos como **bloque de construcción de la celda unidad**, se compone de las rutinas: `create`, `uniq`, `mcd` y `mcdvec`. La rutina `create` genera el conjunto de todos los iones contenidos en la celda unidad de un cristal, a partir del grupo espacial de simetría y los iones no equivalentes introducidos como parte de los datos del cálculo de un cristal puro o dopado. Además, aunque un ion podría aparecer repetido en el proceso de obtención de los iones de la celda, la rutina `uniq` se encarga de eliminar estas redundancias. La rutina `mcd` se encarga de obtener el máximo común divisor entre dos enteros mediante el algoritmo de Euclides. Similarmente, la rutina `mcdvec` obtiene el máximo común divisor para todos los elementos enteros que componen un vector. Ambas rutinas son utilizadas por `crystal` e `impurity` en la obtención de la fórmula estequiométrica del cristal.

El undécimo bloque, que denominaremos como **bloque de simetrización de la energía de interacción**, está compuesto por las rutinas: `symmint` y `symmimp`. Para comentar este bloque debemos analizar, previamente, las expresiones que se ha obtenido para la energía de interacción entre dos iones R y S , E_{int}^{RS} (Ecs. 3.179, 3.180, 3.181, 3.182, 3.183, 3.184). Necesitamos agrupar las contribuciones E_{nuc}^{RS} , E_{el}^{RS} , E_{ex}^{RS} y E_{pl}^{RS} en una contribución genérica

$$E_x^{RS} = \sum_{i=1}^{N_R} \langle \psi_i^R | \hat{X}^S | \psi_i^R \rangle, \quad (3.519)$$

donde \hat{X}^S es un operador genérico que representa a los operadores \hat{U}^S , \hat{J}^S ,

– \hat{K}^S y \hat{P}^S en los distintos casos. Si integramos las coordenadas espinoriales en la expresión anterior y sustituimos los orbitales espaciales por su expresión en términos de las funciones adaptadas a la simetría, se obtiene

$$E_x^{RS} = \sum_{\Gamma} \sum_{\mu=1}^{n_{\Gamma}} \sum_{i \in \Gamma} \sum_{p,q} c_{ip}^{R,\Gamma} c_{iq}^{R,\Gamma} \langle \lambda_p^{R,\Gamma\mu} | \hat{X}^S | \lambda_q^{R,\Gamma\mu} \rangle. \quad (3.520)$$

A continuación, utilizando la definición del supervector para la matriz densidad, Ec. 3.158, la ecuación anterior puede escribirse como

$$E_x^{RS} = \sum_{\Gamma pq} \rho_{\Gamma pq}^R (\mathbf{V}_x^{RS})_{\Gamma pq}, \quad (3.521)$$

donde $(\mathbf{V}_x^{RS})_{\Gamma pq}$ debe de sustituirse por $(\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{RS})_{\Gamma pq}$, $(\mathbf{V}_{\text{el}}^{RS})_{\Gamma pq}$, $(\mathbf{V}_{\text{ex}}^{RS})_{\Gamma pq}$, o $(\mathbf{V}_{\text{pl}}^{RS})_{\Gamma pq}$ para los distintos casos. Si, adicionalmente, recordamos la definición del supervector $(\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq}$ como suma de los términos de largo rango de los supervectores $(\mathbf{V}_{\text{nuc}}^{RS})_{\Gamma pq}$ y $(\mathbf{V}_{\text{el}}^{RS})_{\Gamma pq}$, se obtiene

$$\begin{aligned} E_{\text{int}}^{RS} &= \sum_{\Gamma pq} \rho_{\Gamma pq}^R [(\mathbf{V}_{\text{mp}}^{RS})_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{\text{nuc,sr}}^{RS})_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{\text{el,sr}}^{RS})_{\Gamma pq} + (\mathbf{V}_{\text{ex}}^{RS})_{\Gamma pq} \\ &\quad + (\mathbf{V}_{\text{pl}}^{RS})_{\Gamma pq}] + E_{\text{nl}}^{RS} \\ &= E_{\text{mp}}^{RS} + E_{\text{nuc,sr}}^{RS} + E_{\text{el,sr}}^{RS} + E_{\text{ex}}^{RS} + E_{\text{pl}}^{RS} + E_{\text{nl}}^{RS}. \end{aligned} \quad (3.522)$$

La energía de interacción de la ecuación anterior es asimétrica, es decir, $E_{\text{int}}^{RS} \neq E_{\text{int}}^{SR}$. Esto se debe únicamente a la asimetría de los operadores de cambio y proyección, ya que el resto de términos E_{mp}^{RS} , $E_{\text{nuc,sr}}^{RS}$, $E_{\text{el,sr}}^{RS}$ y E_{nl}^{RS} son simétricos al intercambio $RS \leftrightarrow SR$. La rutina `symmint` dirige el proceso de simetrización de las energías de interacción grupales en clústeres finitos y cristales ideales. La rutina `symminp` hace lo propio en cristales dopados. Además, dicho proceso tiene lugar una vez que el proceso SCF ha convergido, siempre y cuando haya sido seleccionado entre las órdenes generales introducidas en el cálculo.

El duodécimo bloque, que denominaremos **bloque de entrada/salida y manipulación de caracteres**, consta de las rutinas: `getopt`, `getarg`, `iargc`, `ioinit`, `lualloc`, `lunalloc`, `error`, `header`, `copyfile`, `setline`, `setword`, `uppcase`, `lowcase`, `setint`, `setdble`, `setlogic`, `leng` y `itoa`. El sistema de entrada/salida está basado en la idea de leer los datos a través de líneas de caracteres, que se analizan por rutinas específicas para traducirlos a números enteros y reales, así como a palabras constituidas por diferentes caracteres. Las rutinas `getopt`, `getarg` e `iargc` recuperan los argumentos en la llamada del programa gPI, en el caso de que existan, mientras que la rutina `ioinit` inicializa las variables del sistema

de entrada/salida. Las rutinas `lualloc` y `lunalloc` son utilizadas para asociar y desasociar, respectivamente, unidades lógicas a ficheros externos. La rutina `error` imprime mensajes de error, junto con el nombre de la rutina donde se han localizado. Tres niveles de error han sido definidos: (a) *NOERR* o ausencia de error, por el que la rutina imprime un mensaje informativo; (b) *WARNING* o mensaje de alerta que no detiene el cálculo; y (c) *FATERR* o error que detiene el cálculo. La rutina `header` imprime la presentación del programa en la unidad de salida seleccionada. La rutina `copyfile` realiza una copia del fichero ASCII seleccionado cuando es invocada. La línea siguiente de un fichero de entrada es obtenida mediante la llamada a `setline`, una función que retorna *.true.* cuando la nueva línea es encontrada y *.false.* cuando el final del fichero ha sido alcanzado. Los caracteres en blanco separan las líneas del fichero en diferentes palabras. Existen una serie de rutinas que exploran las líneas de un fichero para encontrar palabras, números enteros y reales, así como constantes lógicas. Un puntero indica el último carácter interpretado en la línea y sólo se modifica su posición cuando la rutina encuentra el tipo de objetivo buscado. La exploración más sencilla la realiza la función `setword`, que recupera la palabra siguiente en el fichero de entrada. Esta palabra puede reescribirse utilizando sólo mayúsculas o minúsculas, sin más que invocar a las rutinas `uppcase` o `lowcase`. La función `setint` determina si la palabra es una constante entera correcta y, en caso de que lo sea, retorna su valor. Un trabajo similar es realizado por las rutinas `setdble` y `setlogic` para constantes reales y lógicas (*.true.* o *.false.*). La rutina `leng` determina el número de caracteres que componen una cadena o palabra. Esto se hace ignorando los espacios en blanco, nulos, y los caracteres de una nueva línea. Por último, la rutina `itoa` convierte un entero a la cadena de caracteres que describen el mismo entero.

Finalmente, en un último bloque reunimos las rutinas: `atimer`, `prtimer`, `dater`, `charge` y `typehole`. La rutina `prtimer` acumula e imprime el tiempo de CPU requerido en las partes más relevantes del código gPI. La rutina utiliza la función `atimer` como una interfaz para el sistema operativo y retorna el tiempo de CPU en segundos. La rutina `dater` imprime la fecha y la hora cuando es invocada. Las funciones `charge` y `typehole` se invocan sólo en cálculos de cristales dopados y devuelven la carga del ion que se encuentra situado en las coordenadas indicadas, si es que existe.

3.7.2. Tests del programa

Para concluir con esta Sección parece razonable tratar de comparar el tiempo de CPU requerido por distintos módulos de los códigos `pi7r15` y `gPI`, así como sus resultados. Para ello, analizaremos supuestos en los que ambos códigos sean equivalentes, así como supuestos donde la simetría local

introduzca diferencias significativas. De este modo, podremos inferir las similitudes y diferencias que el método gPI guarda con su precursor, el método aiPI.

El cristal ideal de NaCl presenta las características necesarias que nos permitirán comparar los resultados de su simulación mediante los códigos pi7r15 y gPI. Este cristal, que se adscribe al grupo espacial de simetría $Fm\bar{3}m$, pertenece al sistema cristalino cúbico. Para su simulación hemos seleccionado los parámetros de red $a = b = c = 10.6584 a_O$, así como el motivo Na $(0, 0, 0)$ y Cl $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Ambas posiciones, con simetría local octaédrica, presentan el mismo comportamiento frente a la simetría para los métodos aiPI y gPI: con las bases de funciones s y p de la simetría esférica, se pueden construir bloques a_{1g} y t_{1u} , respectivamente, que presentan la misma estructura de irreps y la misma degeneración.

Para iniciar el cálculo, necesitamos los ficheros de descripción iónica propios de ambos códigos. Dichos ficheros se construyeron a partir de las tablas de Clementi y Roetti [166] y, en el caso concreto del código gPI, observando que los iones de la red presentan simetría octaédrica. El nivel de cálculo seleccionado en las simulaciones ha sido el HF, con los operadores de proyección de Höjer y Chung y un valor de 2 para el factor de proyección.

La Tabla 3.1 presenta los resultados obtenidos para diversas magnitudes energéticas directamente comparables mediante los códigos pi7r15 y gPI. A su vez, la Tabla 3.2 presenta las energías orbitales obtenidas para los distintos iones del NaCl. Es inmediato concluir que la equivalencia de ambos códigos es absoluta, obteniéndose una precisión de 9 cifras significativas en las energías orbitales y de 10 cifras significativas en la energía cristalina molar. En ambos casos, la diferencia se encuentra por debajo del criterio de convergencia. De hecho, los cálculos realizados con sendos códigos requieren el mismo número de ciclos.

Los tiempos de CPU asociados a diversos módulos de los distintos códigos son presentados en la Tabla 3.3. Los tiempos de CPU requeridos por el módulo del cálculo de las integrales monocéntricas, así como el de los operadores de cambio y proyección, son despreciables con respecto a los tiempos totales. A su vez, el tiempo requerido por el módulo del cálculo atómico SCF es del mismo orden en ambos códigos, lo que denota el sincronismo de ambos procesos cuando la simetría local de los iones coincide con la simetría esférica para los orbitales ocupados. El módulo del cálculo de las integrales bicéntricas es el que consume, con diferencia, mayor tiempo de CPU, siendo de un 55 % en pi7r15 y de un 90 % en gPI. Además, el tiempo de CPU requerido por gPI es del mismo orden de magnitud que el requerido por pi7r15, aunque claramente superior.

El tiempo de CPU se incrementa con: (a) el número de especies diferentes

Tabla 3.1: Valores de ciertas magnitudes energéticas (en E_h) obtenidas mediante los códigos pi7r15 y gPI para el NaCl. Notar como E_{net}^R se corresponde con la energía neta del ion considerado, mientras que E_{int}^R se corresponden con las energías de interacción y E con la energía total.

Magnitud	pi7r15	gPI
$E_{\text{net}}^{\text{Na}}$	-161.676889436389	-161.676889436389
$E_{\text{net}}^{\text{Cl}}$	-459.527743421243	-459.527743421319
$E_{\text{int}}^{\text{Na}}$	-0.327861767930	-0.327861767924
$E_{\text{int}}^{\text{Cl}}$	-0.280680890812	-0.280680890749
E	-621.508904187003	-621.508904187045

Tabla 3.2: Energías orbitales, ε_{orb} (en E_h), obtenidas mediante los códigos pi7r15 y gPI para el NaCl.

Ion	Orbital	ε_{orb}	Orbital	ε_{orb}
Na	1s	-40.4291799807	1a _{1g}	-40.4291799807
Na	2s	-2.7458511115	2a _{1g}	-2.7458511115
Na	2p	-1.4682372860	1t _{1u}	-1.4682372860
Cl	1s	-104.6921503244	1a _{1g}	-104.6921503245
Cl	2s	-10.4234168381	2a _{1g}	-10.4234168381
Cl	2p	-7.8902653409	1t _{1u}	-7.8902653409
Cl	3s	-0.9768800837	3a _{1g}	-0.9768800838
Cl	3p	-0.3927057549	2t _{1u}	-0.3927057549

Tabla 3.3: Tiempos de CPU (en segundos para PIV-2.8 GHz) para diversos módulos que componen los códigos pi7r15 y gPI en los cálculos realizados para el NaCl.

Módulo	Tiempo pi7r15	Tiempo gPI
Integrales monocéntricas	0.010	0.040
Integrales bicéntricas	0.070	0.760
Ops. de cambio y proyección	0.010	0.010
Proceso SCF	0.020	0.020
TOTAL	0.110	0.870

por simetría; (b) el número de capas de vecinos que contribuyen con términos cuánticos a la interacción del ion con la red; y (c) el número de densidades de carga utilizadas en cada centro. Tanto en `pi7r15` como el código `gPI` el tiempo de CPU parece variar linealmente con cada uno de estos factores.

Para poder comparar los códigos `pi7r15` y `gPI` en condiciones no equivalentes, podemos realizar un cálculo uCHF del Al_2O_3 en la fase corindón y a la geometría óptima de `aiPI`. En este caso, la simetría local del Al^{+3} es C_3 , por lo que los armónicos esféricos S_{00} (s) y S_{10} (p_z) forman sendas bases independientes para la irrep monodimensional A , mientras que los armónicos S_{11} (p_x) y S_{1-1} (p_y) transforman como la representación reducible E .⁴⁹ A su vez, la simetría local del anión O^{-2} es C_2 , por lo que los armónicos s y p_x forman bases independientes para la irrep monodimensional A , mientras que los orbitales p_y y p_z hacen lo propio con la irrep monodimensional B . Dado que se parte de iones esféricos en el vacío, estos iones deben sufrir una deformación radial de su densidad electrónica, que en `pi7r15` se alcanza en 12 ciclos; y, en el caso particular de `gPI`, una polarización donde los multipolos inducidos deben alcanzar la autoconsistencia, de forma iterativa, con el campo que generan. Por esta razón, se requieren 41 ciclos para alcanzar la convergencia en `gPI`. No obstante, el corindón se puede considerar como un caso extremo, al presentar el ion O^{-2} fuertemente polarizable, permitiendo establecer un rango de diferencias entre los métodos `aiPI` y `gPI`, ya que la mayor parte de cristales ideales debería encontrarse en una situación intermedia entre el caso equivalente (NaCl) y el caso extremo (Al_2O_3).

La Tabla 3.4 presenta los resultados obtenidos para diversas magnitudes energéticas mediante los cálculos realizados con `pi7r15` y `gPI`. Como puede observarse, las energías netas de ambos iones presentan diferencias significativas en ambos códigos. Mientras la energía neta del Al^{+3} se incrementa en `gPI`, la energía neta del O^{-2} sufre un importante descenso, siendo la principal responsable de la importante estabilización que presenta la energía molar del corindón en los cálculos realizados mediante el método `gPI`. La causa de tal descenso puede encontrarse en un gran aumento en las energías de proyección, así como a una contracción de la densidad del O^{-2} .⁵⁰ Nótese que, para ambos iones, se producen ligeros incrementos en sus energías de interacción que son compensados, como hemos indicado, por la estabilización de la energía neta del óxido.

⁴⁹En realidad, los armónicos esféricos S_{11} y S_{1-1} pertenecen a dos irreps monodimensionales complejas conjugadas.

⁵⁰Al liberar la restricción de simetría esférica, los orbitales $2s$ y $2p_x$ pueden *mezclarse*, contrayéndose hacia el núcleo y alcanzando una energía mucho menor. Este proceso se produce a costa de una ligera expansión *asimétrica* de los orbitales $2p$, imposible para el método `aiPI`.

Tabla 3.4: Valores de ciertas magnitudes energéticas (en E_h) obtenidas mediante los códigos **pi7r15** y **gPI** para el Al_2O_3 en la fase corindón. Notar como E_{net}^R se corresponde con la energía neta del ion considerado, mientras que E_{int}^R se corresponden con las energías de interacción y E con la energía total. Además, la energía de polarización E_{pol} es estimada en el método *aiPI* mediante un modelo de polarización semiclásico.

Magnitud	pi7r15	gPI
$E_{\text{net}}^{\text{Al}}$	-240.431265917764	-240.431243134437
$E_{\text{net}}^{\text{O}}$	-74.422694474885	-74.548018472744
$E_{\text{int}}^{\text{Al}}$	-4.176103791471	-4.166367461860
$E_{\text{int}}^{\text{O}}$	-1.652633628817	-1.616799611594
E	-710.785669494880	-711.098108566358
E_{pol}	-0.002122408120	

Comparando las energías totales de ambos métodos es inmediato comprobar que la obtenida mediante **gPI** es netamente inferior. De este modo, la libertad variacional, resultante de eliminar la restricción de simetría esférica para los iones, hace disminuir necesariamente la energía en unos $0.3 E_h$. Es interesante observar como el modelo de polarización dipolar semiempírico, implementado en **pi7r15**, genera una contribución de $-0.002 E_h$, siendo la polarización real mucho menor.⁵¹

La Tabla 3.5 presenta las energías orbitales obtenidas para los distintos iones del corindón. Todas las energías orbitales obtenidas mediante **gPI** son menores que las energías orbitales obtenidas mediante **pi7r15**. Además, los orbitales s , a pesar de la mezcla con los orbitales p , siguen siendo claramente identificables, mientras que el desdoblamiento de los orbitales p , aunque evidente, sigue permitiendo su identificación.

La Tabla 3.6 presenta los tiempos de CPU asociados a diversos módulos de los distintos códigos para los cálculos con el corindón. Estos tiempos son mucho mayores en **gPI**, por dos razones, principalmente: (a) el desdoblamiento de los orbitales requiere el cálculo de un mayor número de integrales bicéntricas; y (b) la convergencia de los multipolos incrementa el número de ciclos necesarios, multiplicando el número de veces que se deben recuperar las integrales bicéntricas del disco, construir los potenciales de red y repetir el proceso SCF. Sin embargo, el tiempo de CPU promedio para cada ciclo

⁵¹Los momentos dipolares **gPI** son de 0.00047 y $0.02625 ea_0$ para el Al^{+3} y el O^{-2} , mientras que los del modelo semiempírico son de 0.00020 y $0.01852 ea_0$, respectivamente.

Tabla 3.5: Energías orbitales, ε_{orb} (en E_h), obtenidas mediante los códigos pi7r15 y gPI para el Al_2O_3 en la fase corindón.

Ion	Orbital	ε_{orb}	Orbital	ε_{orb}
Al	1s	-58.4129585526	1A	-58.4188678605
Al	2s	-4.7708144052	2A	-4.7738568989
Al	2p	-3.0946270932	3A	-3.1026547114
Al			1E	-3.1021164624
O	1s	-20.1451333412	1A	-20.1880063585
O	2s	-1.0321426278	2A	-1.1206208602
O	2p	-0.2987687864	3A	-0.3548815035
O			1B	-0.3611294581
O			2B	-0.3310678002

Tabla 3.6: Tiempos de CPU (en segundos para PIV-2.8 GHz) para diversos módulos que componen los códigos pi7r15 y gPI en los cálculos realizados para el Al_2O_3 en la fase corindón.

Módulo	Tiempo pi7r15	Tiempo gPI
Integrales monocéntricas	0.010	0.430
Integrales bicéntricas	0.670	602.070
Ops. de cambio y proyección	0.010	0.110
Proceso SCF	0.020	0.470
polar	0.220	
TOTAL	0.930	603.06

SCF es similar en pi7r15 y gPI (0.002 y 0.01 s, respectivamente).

3.8. Simulaciones de cristales

En esta Sección presentaremos simulaciones de cristales mediante el método gPI, que resuelve las ecuaciones de Hartree–Fock en un espacio de Fock localizado y para las que hemos empleado las bases STO de Clementi y Roetti [166], así como la corrección de correlación uCHF en las energías de enlace. Nuestro objetivo principal no radica en realizar estudios exhaustivos de los compuestos de interés, ya que excede las pretensiones de la presente Tesis, sino más bien mostrar las diferencias y nuevos campos de investigación que

se estimulan mediante las simulaciones realizadas con el método gPI y, más concretamente, mediante su implementación computacional en el código gPI.

La Subsección 3.8.1 presenta simulaciones de los haluros alcalinos. Estos compuestos han sido estudiados con anterioridad mediante el método *ai*PI [2], por lo que podremos comparar las diferencias que se introducen con las nuevas simulaciones mediante el método gPI. En la Subsección 3.8.2 se presenta una simulación en el corindón, donde, como hemos visto en la Sección precedente, la polarización juega un papel importante.

3.8.1. Simulación de los haluros alcalinos

La configuración cristalina se denota mediante el vector de configuración \mathbf{s} , que contiene los grados de libertad para definir la celda unidad sin ambigüedad.⁵² Dado un grupo espacial y las posiciones de Wyckoff de los átomos que componen la celda, \mathbf{s} debe contener los parámetros libres en la estructura, sean estas aristas de la celda (a, b, c) , ángulos entre ellas (α, β, γ) , o coordenadas internas del motivo que no se encuentren fijadas por la simetría. En este contexto, el método gPI pueden entenderse como una simulación que permite obtener la energía del cristal, $E_e(\mathbf{s})$, tal que se puede generar su SEP sin más que recorrer los distintos valores de \mathbf{s} .

Una vez obtenida la SEP, la información más accesible está relacionada con las simulaciones estáticas, donde se ignoran los efectos térmicos.⁵³ Para el límite estático, la función de Gibbs puede escribirse como

$$G(\mathbf{s}) = E_e(\mathbf{s}) + pV(\mathbf{s}). \quad (3.523)$$

Para una presión determinada, la configuración de equilibrio del sistema es aquella que minimiza G .

Como hemos mencionado anteriormente, el programa gPI, en su implementación actual, no permite realizar optimizaciones geométricas de los sistemas en estudio. Sin embargo, se pueden desarrollar programas externos que gobiernen estas optimizaciones ejecutando sucesivamente gPI. En el programa *optim* [176], desarrollado en nuestro grupo, se han implementado diversas técnicas de minimización multidimensional. Para las optimizaciones que realizaremos en el resto de esta Sección hemos escogido el método de simplex [70]. Este procedimiento de convergencia lineal se basa en la construcción de poliedros convexos en el espacio de configuraciones, sobre los que se aplican una serie de transformaciones, encaminadas a acotar el mínimo de la SEP de forma precisa.

⁵²El vector de configuración fue definido previamente en la Subsección 1.2.2.

⁵³En la Subsección 1.2.5 definimos el límite estático como aquel en el que se desprecian las vibraciones del punto cero y se considera que la temperatura $T = 0$.

Desde el advenimiento de la teoría del estado sólido, los haluros alcalinos han sido, debido a su simplicidad, los sistemas modelo preferidos para comprobar la validez de nuevas teorías y metodologías. Sus propiedades termodinámicas, elásticas, estructurales y las de sus defectos han sido ampliamente estudiadas [177]. Estos compuestos, en condiciones ambiente, cristalizan con estructuras B1 (tipo NaCl) y B2 (tipo CsCl), y sufren diversas transiciones de fase de primer orden, inducidas por la temperatura y/o presión [178,179]. Entre ellas, la transición $B1 \rightleftharpoons B2$ inducida por la presión, que muestran muchos de estos sistemas, es la mejor documentada [180], siendo una de las transiciones de primer orden no desplazativas más simples que se conocen.

El método *ai*PI ha probado ser una herramienta valiosa en el estudio termodinámico de los haluros alcalinos [12]. Hemos simulado los haluros alcalinos mediante el programa *g*PI, que implementa el método *g*PI, donde el parámetro libre del vector de configuración se corresponde con la arista *a* en ambas fases. Estas simulaciones estáticas, comparadas con las realizadas mediante el programa *pi7r15*,⁵⁴ permiten extraer información interesante sobre la validez del método y las modificaciones que introduce al considerar la simetría local. Debe notarse que los iones Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- y Cl^- se comportan de forma idéntica en las simulaciones mediante los métodos *ai*PI y *g*PI, como consecuencia de no presentar orbitales *d*, así como de la simetría local octaédrica y cúbica que presentan las fases B1 y B2. De este modo, 6 de los 20 haluros alcalinos han de presentar resultados idénticos mediante las simulaciones con ambos métodos. Sin embargo, los iones Rb^+ , Cs^+ , Br^- y I^- presentan un desdoblamiento de los orbitales *d* en t_{2g} y e_g . Por tanto, habrá 10 compuestos en los que sólo uno de los iones será distinto entre *ai*PI y *g*PI, y únicamente 4 compuestos en los que ambos iones presentan desdoblamiento de sus orbitales *d*. En la práctica, estos desdoblamientos son muy pequeños,⁵⁵ por lo que sólo en algunos haluros de Cesio se encuentran diferencias entre las propiedades cohesivas obtenidas mediante las simulaciones con el método *ai*PI y el *g*PI (ver Tabla 3.7). Además, el efecto de incorporar la energía de polarización a la SEP sólo introduce ligeras modificaciones, que en todos los casos tiende a estabilizar los sistemas.

La condición de equilibrio termodinámico entre las fases B1 y B2 se al-

⁵⁴En la Ref. [18], las simulaciones estáticas de los haluros alcalinos se realizaron mediante el código *pi7r12*. En esta Subsección se han repetido las mismas simulaciones a partir de *pi7r15*, la última versión que implementa el método *ai*PI, además de ser el código precursor de *g*PI. Como veremos, estas nuevas simulaciones no presentan diferencias cualitativas importantes con la realizadas previamente.

⁵⁵Sirva como ejemplo el desdoblamiento de $0.05 mE_h$ de los orbitales *d* del Br en el NaBr.

Tabla 3.7: Propiedades cohesivas de los haluros de Cesio. a es el valor del parámetro libre de red, E_e es la energía de red y B_0 es el módulo de compresibilidad isotérmico a presión cero. Sólo se incluyen los haluros de Cesio cuyas simulaciones mediante gPI presentan propiedades distintas a las obtenidas en las simulaciones mediante pi7r15. Entre paréntesis se presentan los resultados de las optimizaciones mediante pi7r15.

CsX	Fase	a/a_0	E_e/kJmol^{-1}	B_0/GPa
CsF	B1	9.71(9.72)	-869.160(-868.950)	31.44(31.53)
CsCl	B1	12.72	-676.640(-676.620)	9.96(9.97)
	B2	7.43	-697.660(-697.650)	12.54
CsBr	B1	13.19	-671.070(-671.050)	10.43
	B2	7.68	-695.440(-695.430)	12.94(12.95)

Tabla 3.8: Presión de transición, P_{tr} , en GPa, entre las fases $B1 \rightleftharpoons B2$ para las simulaciones estáticas de los haluros alcalinos mediante pi7r15 y gPI.

X/A	Li	Na	K	Rb	Cs
F	251.82	12.12	5.64	-2.52	-3.13
Cl	78.86	21.20	2.00	-0.93	-1.11
Br	94.33	15.90	1.64	-0.78	-1.02
I	> 75	15.53	2.68	0.36	-0.66

canzan cuando

$$G^{\text{B1}} = E_e^{\text{B1}} + p_{tr}V^{\text{B1}} = E_e^{\text{B2}} + p_{tr}V^{\text{B2}} = G^{\text{B2}}, \quad (3.524)$$

donde la energía de enlace del cristal (energía interna en el límite estático) es función del volumen (o parámetro de red) en cada fase. La presión de transición se obtiene fácilmente minimizando la función de Gibbs respecto al volumen para ambas fases en un conjunto de presiones, y calculando el corte de ambas curvas $G(p)$. En la Tabla 3.8 se presentan las presiones de transición estáticas de la transición $B1 \rightleftharpoons B2$ de los distintos haluros alcalinos, obtenidas mediante el uso de rejillas de hasta 400 valores del parámetro de red, y muestreando un conjunto elevado de volúmenes. Es interesante notar que, tanto las simulaciones con pi7r15 como las simulaciones con gPI, producen las mismas presiones de transición, con una precisión de 0.01 GPa. Además, estas presiones de transición se encuentran muy próximas a las obtenidas

previamente mediante simulaciones con `pi7r12` [18], donde se concluyó que sus valores eran en la mayoría de los casos correctos y, en los casos en que no era así, del orden de magnitud adecuado. Por tanto, podemos concluir que el método `gPI` no introduce modificaciones significativas en las simulaciones de los haluros alcalinos, lo que puede atribuirse a la elevada simetría y al elevado carácter iónico que presentan estos compuestos.

3.8.2. Simulación estática del corindón

El óxido de aluminio, Al_2O_3 , en su fase α -alúmina o corindón, es un compuesto de enorme importancia geofísica y tecnológica. Además de su importancia experimental, este compuesto también presenta interés desde el punto de vista teórico, ya que en él se conjugan las conocidas dificultades en la simulación de las interacciones $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$, habida cuenta de la inestabilidad del ion O^{2-} en el vacío, con la baja simetría local en las posiciones de los iones óxido y aluminio. El corindón cristaliza en el sistema hexagonal, grupo espacial $R\bar{3}c$, con el Al ocupando la posición $12c$ de Wyckoff $(0, 0, z_{\text{Al}})$, y el óxido en la posición $18e$ $(x_{\text{O}}, 0, 1/4)$. Esta estructura presenta cuatro parámetros libres: las aristas de celda a y c , y la coordenadas no fijadas por simetría z_{Al} y x_{O} , que forman el vector de configuración \mathbf{s} .

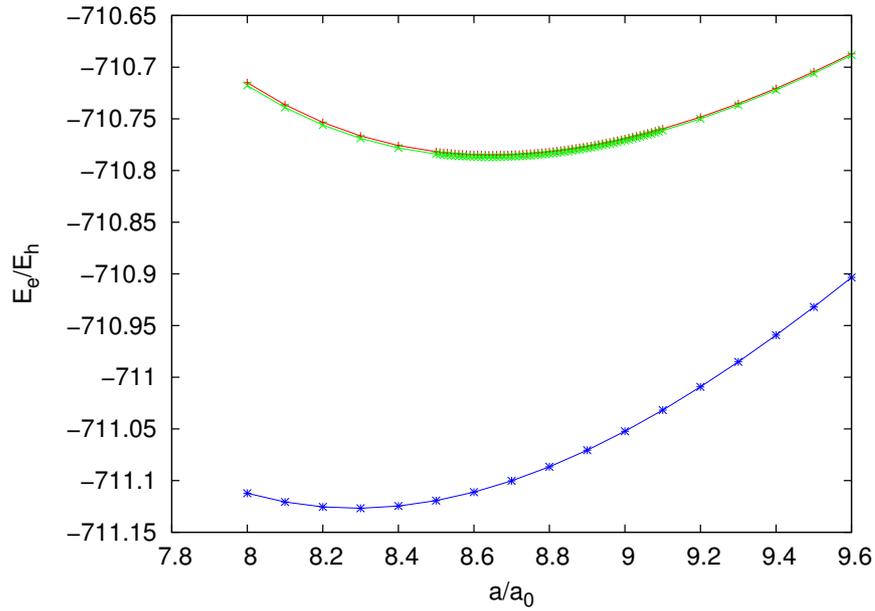
Para ilustrar las importantes diferencias que pueden surgir al realizar simulaciones estáticas con los métodos `aiPI` y `gPI`, en la Fig. 3.1 se presentan las energías totales del corindón frente a la variación del parámetro de red a , fijándose las coordenadas internas $z_{\text{Al}} = 0.3564$, $x_{\text{O}} = 0.2961$ y el cociente $c/a = 2.7065a$ a los valores óptimos de la Ref. [181].⁵⁶ Tres niveles de simulación han sido utilizados: (a) simulaciones mediante `pi7r15` con corrección de correlación `uCHF`; (b) simulaciones mediante `pi7r15` con corrección de correlación `uCHF` e incluyendo el modelo clásico de polarización dipolar [18];⁵⁷ y (c) simulaciones mediante `gPI` con corrección de correlación `uCHF`. De nuevo, la inclusión de la energía de polarización en las simulaciones estabiliza los sistemas. Sin embargo, la estabilización que se consigue con el modelo clásico de polarización es de unos pocos mE_h , mientras que en el método `gPI`, donde la energía de polarización es introducida de forma exacta alcanza los $0.4 E_h$. En general, el método `gPI` es variacional, por lo que la obtención de menores energías de enlace es garante de aproximarnos con mayor precisión a sus valores exactos.⁵⁸ Resulta también interesante observar cómo los mínimos

⁵⁶En la Ref. [181], los parámetros de red óptimos del corindón son $c = 23.593 a_0$ y $a = 8.717 a_0$.

⁵⁷El modelo clásico de polarización dipolar constituye una corrección semiempírica para incluir los efectos de polarización.

⁵⁸Téngase en cuenta que, aunque el hueco de Coulomb introdujo en `uCHF` no es varia-

Figura 3.1: Energía total del corindón, E_e , frente a la variación del parámetro de red a . El color rojo representa las simulaciones mediante *pi7r15-uCHF* y el color verde representa las simulaciones mediante *pi7r15-uCHF* incluyendo el modelo clásico de polarización dipolar, mientras que el color azul representa las simulaciones mediante *gPI-uCHF*. Las coordenadas internas $z_{Al}=0.3564$ y $x_O=0.2962$ toman los valores óptimos de la Ref. [181], mientras que el valor del parámetro de red c se fija para que se cumpla la relación óptima $c/a=2.7065$.



para la energía del corindón en las simulaciones mediante el método *aiPI* son muy semejantes, sin que el uso del modelo semiclásico de polarización dipolar modifique apreciablemente la energía y geometría del mínimo de la SEP. Por contra, el método *gPI* introduce diferencias significativas, tanto en la energía como en la geometría óptima.

Por último, se han realizado optimizaciones estáticas de la energía con respecto al vector de configuraciones $\mathbf{s} = (a, c, z_{Al}, x_O)$. La Tabla 3.9 presenta datos experimentales, así como aquellos obtenidos a partir de simulaciones estáticas mediante los métodos *aiPI* y *gPI*. Además, en las simulaciones mediante *aiPI* también se han incluido los efectos de polarización estimados mediante el modelo semiempírico de polarización dipolar. Es importante des-

cional, cálculos HF análogos presentan resultados semejantes.

tacar que estas simulaciones con la corrección de polarización suministrada por el modelo semiclásico no alcanzan un verdadero mínimo. Las optimizaciones mediante el método de simplex se realizan siempre dentro de unos rangos para las variables de \mathbf{s} , tal que, para cualquier configuración que se encuentre fuera de estos rangos, se le asigna una energía arbitrariamente elevada.⁵⁹ En lo que respecta a las simulaciones mediante el método gPI, los resultados muestran que los valores de a y x_{O} se modifican en la misma dirección que los obtenidos con *ai*PI y la estimación de la polarización dipolar. Sin embargo, la configuración óptima revertida por gPI no avanza tanto en esa dirección, lo que puede atribuirse a la correcta inclusión de los términos no lineales de polarización dentro del proceso autoconsistente.

Comparando con los resultados óptimos de las simulaciones mediante *pi7r15* y gPI con los experimentales, los resultados de gPI parecen evolucionar en la dirección opuesta al experimento con respecto a los de *pi7r15*. Sin embargo, debemos de tener presente: (a) los valores experimentales son para condiciones ambiente, por lo que el menor volumen de las simulaciones mediante gPI podría compensarse con la inclusión de los efectos térmicos; (b) la corrección de correlación uCHF es aproximada y sólo tiene en cuenta efectos intragrupo, por lo que puede ser que sus efectos reales sean mayores; y (c) el resto de aproximaciones del método gPI, como los proyectores aproximados de Höjer y Chung y la resolución espectral monocéntrica truncada del operador de cambio, comunes al método *ai*PI, pueden introducir errores que la aproximación de simetría esférica contrarreste de forma espúrea. Con estas consideraciones, podemos aceptar los resultados obtenidos mediante las simulaciones con gPI como razonables, paradigma de los óxidos iónicos de elevada contribución dipolar.

⁵⁹El resultado que se presenta en la Tabla 3.9 para las simulaciones mediante el método *ai*PI, con la inclusión de los efectos de polarización, corresponde a valores límite inferiores para a y x_{O} , que puede explicarse en base a una *catástrofe de polarización* [18].

Tabla 3.9: Propiedades estructurales a presión cero del α -Al₂O₃. E_e es la energía de red del cristal y los valores experimentales son calculados en un ciclo de Born–Haber en la Ref. [181]. El resto de valores experimentales se han tomado de la Ref. [182]. d_1 representa la menor distancia entre Al–O, mientras d_2 es la segunda distancia Al–O.

	Exp	pi7r15	pi7r15+polarización	gPI
a/a_0	8.997	8.717	7.502	8.342
c/a_0	24.557	23.593	23.726	21.236
c/a	2.730	2.706	3.163	2.546
z_{Al}	0.352	0.356	0.386	0.365
x_{O}	0.306	0.296	0.260	0.281
d_1/a_0	3.506	3.393	2.909	3.213
d_2/a_0	3.726	3.600	3.378	3.391
E_e/kJmol^{-1}	-12938	-12344		-15611

Capítulo 4

Conclusiones

Para concluir con la presente Tesis, parece razonable exponer de forma concisa las principales conclusiones que pueden extraerse de la misma o, siendo más rigurosos, las conclusiones que el autor considera de mayor relevancia. Con tal fin, se han diseñado diferentes Secciones, donde las conclusiones de cada Capítulo son resumidas. Sin embargo, queremos hacer notar al lector que esta organización no debe de ocultar las conexiones que, a lo largo de este trabajo, se han presentado para los diferentes campos de investigación.

4.1. El modelo periódico de clúster

En la simulación de nanoestructuras de una gran diversidad de compuestos, la determinación de las geometrías y energías correspondientes a los puntos críticos de la SEP es clave en la comprensión de sus propiedades termodinámicas y cinéticas. El modelo periódico de clúster es capaz de reproducir el paisaje de la SEP con un coste computacional razonable y asumible en la mayoría de los casos, en gran parte motivado por la obtención de mínimos locales periódicos mediante restricciones en la pseudosimetría traslacional de las nanoestructuras.

En el programa `cluster`, el modelo periódico ha sido implementado para simulaciones atomísticas mediante potenciales de interacción. En la presente Tesis se ha realizado una extensión del modelo, inicialmente implementado para nanocristales, en el que también puedan simularse nanocintas y nanoanillos. Además, la posibilidad de implementar otras nanoestructuras periódicas de diferente naturaleza (nanohélices, nanotubos, ...) es un camino abierto y totalmente propicio. Todo esto nos permite vislumbrar un futuro fructífero para nuestro modelo periódico.

Para cerciorarnos de la bondad del modelo periódico lo hemos utilizado

en el estudio de nanocristales, nanocintas y nanoanillos de AlN, que ya de por sí suscitan un elevado interés en diversas áreas de investigación. Los resultados obtenidos son razonables y, en la mayoría de los casos, fácilmente interpretables.

Una de las características principales de la escala nanométrica es que puede presentar propiedades diferentes de las de compuestos análogos en la escala macroscópica. En el Capítulo 1 se ha prestado un especial interés a la estabilidad relativa de las fases cristalinas B4 y B_k , realizando un análisis no exhaustivo del plegamiento en sistemas, principalmente de AlN, que presenten periodicidad en las tres dimensiones del espacio (cristales), en dos de ellas (nanoláminas) o en ninguna (clústeres). Como principal resultado hemos encontrado que la fase B_k es genuina en nanoestructuras y clústeres, siendo más estable que la fase B4 hasta ciertos tamaños umbrales.

Esta primera aplicación del modelo periódico de clúster sugiere posibles mejoras en futuros trabajos. Por un lado, sería deseable sustituir el modelo de potenciales de interacción por campos de fuerza que evalúen la SEP con mayor exactitud. Aunque esto incrementará el coste computacional de las simulaciones atomísticas, se podrá obtener información adicional sobre el comportamiento electrónico en los sistemas. Por otro lado, la imposibilidad de una relajación geométrica de la superficie, consecuencia de que los átomos de celdas periféricas no puedan modificar sus posiciones periódicas, puede acarrear importantes limitaciones en algunos casos. En un futuro sería deseable un modelo periódico de clúster generalizado, en el que las nanoestructuras se dividan en diferentes dominios: (a) un conjunto de celdas internas que conservan la pseudoperiodicidad; (b) un conjunto de láminas bidimensionales que representen las superficies frontera; (c) un conjunto de cadenas monodimensionales que representen las aristas; y (d) un conjunto reducido de átomos libres en los vértices.

4.2. El procedimiento multipolar en la QTAIM

Obtener una descripción rigurosa de la interacción electrostática entre moléculas, y diferentes partes de una misma molécula, es uno de los grandes problemas a los que se enfrentan los campos de fuerzas actuales. En su revisión del 2003 sobre los campos de fuerza en simulación de proteínas, Ponder y Case concluyen que *un aumento en la potencia de los ordenadores de al menos dos órdenes de magnitud debe tener lugar durante la próxima década. Sin nuevas investigaciones sobre la exactitud de los potenciales empleados en estos campos, el futuro de la modelización de las macromoléculas puede encontrarse más limitado por la validez de las funciones de energía, en*

particular de los términos electrostáticos, que por la capacidad técnica para realizar los cálculos.

El método topológico de análisis de la densidad electrónica permite realizar una partición exhaustiva del espacio, dividiendo las moléculas en átomos topológicos. Este método permite definir observables atómicos que pueden obtenerse a partir de densidades electrónicas experimentales y de cálculos *ab initio*. Además, dada la elevada transferibilidad que presentan estos observables, los átomos topológicos pueden agruparse en tipos de átomos según su semejanza. Nuevos campos de fuerza en las dinámicas moleculares han sido propuestos en los últimos años, cuyas unidades básicas son los átomos topológicos. Estas unidades conservan la asunción principal seguida con estos campos: las diferentes moléculas están compuestas por unidades que son estructuralmente similares. Sin embargo, lo hacen apoyándose en la QTAIM, profundamente enraizada en la Mecánica Cuántica de subsistemas abiertos.

Popelier y colaboradores han mostrado que la partición atómica basada en la QTAIM permite recuperar la interacción electrostática intermolecular de forma precisa, contrariamente a lo expresando hasta entonces en la literatura. Para ello, utilizaron los momentos atómicos multipolares esféricos, en el formalismo de los tensores, así como la EM para alcanzar expresiones convergentes de la interacción electrostática entre átomos topológicos de distintas moléculas. Sin embargo, las restricciones de convergencia que presenta la EM impiden la extensión, sin modificaciones adicionales, de este procedimiento en átomos topológicos directamente enlazados o separados por dos y tres enlaces. Para alcanzar campos de fuerza basados en átomos topológicos que reduzcan la dicotomía entre términos enlazantes y no enlazantes, así como que mejoren la descripción de las interacciones de Coulomb, es necesario superar estas limitaciones.

En el segundo Capítulo de esta Tesis se han presentado diferentes soluciones a estos problemas. Para ello, se han investigado dos campos distintos. Por un lado, se ha analizado en profundidad un método de mejora de la convergencia de la EM, que hemos venido a denominar abreviadamente como método del desplazamiento de los multipolos. Por otro lado, se ha investigado la posible generalización del procedimiento multipolar con expansiones que no presenten restricciones en su convergencia.

En el programa RHOLM se ha implementado, entre otros muchos módulos, el método del desplazamiento de los multipolos. Además, se ha calculado la energía de interacción entre átomos topológicos de diversos sistemas. Como resultado, hemos podido verificar que el algoritmo diseñado en nuestro grupo presenta unos resultados con errores relativos de órdenes muy razonables, superando los problemas para las interacciones entre átomos directamente

enlazados que presentaba el algoritmo original de Rafat y Popelier.¹ Ajustar nuestro algoritmo para casos concretos y comprobar la transferibilidad de los desplazamientos entre átomos topológicos transferibles son tareas que deben ocupar el futuro del método de desplazamientos, si se decide aplicarlo en la mejora de la convergencia de la EM.

Las EB no presentan restricciones en su convergencia, por lo que pueden convertirse en piezas claves de un posible procedimiento multipolar generalizado. Un análisis metodológico de la EB ha sido presentado. Dos posibilidades han sido analizadas en detalle:

1. La EB de Kay, Todd y Silverstone. Esta expansión ha sido utilizada con éxito en PROMOLDEN y gPI, mostrando una convergencia rápida y suficientemente precisa. Sin embargo, no permite la integración de los multipolos en las cuencas atómicas de manera independiente. Por contra, permite definir los momentos multipolares generalizados $A_{lm}^{\Omega}(r)$ que parecen presentar una transferibilidad semejante a la de los multipolos de la EM. Comprobar en un futuro, de manera rigurosa, la validez de estos multipolos generalizados es un camino importante a la hora de obtener un procedimiento multipolar generalizado.
2. La EB de Salmon, Birss y Ruedenberg. Esta expansión ha sido deducida de manera general, generando expresiones análogas a las de la EM en las interacciones de Coulomb, es decir, momentos multipolares generalizados que se integran en las respectivas cuencas atómicas y tensores geométricos. El único coste adicional que presentan es la inserción de sendos sumatorios para la expansión de las funciones esféricas de Bessel. Aunque la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg presentada originalmente no converge en ningún caso, como consecuencia de la pobre convergencia de las funciones esféricas de Bessel en términos de los polinomios asociados de Laguerre, en un futuro continúa abierta la posibilidad de experimentar nuevas expansiones de este tipo. Las condiciones para que estas nuevas expansiones tengan éxito han sido analizadas: (a) convergencia adecuada de las funciones esféricas de Bessel en términos de las funciones ortonormales escogidas; (b) evaluación eficiente y precisa de los coeficientes de fourier de la expansión de las funciones esféricas de Bessel; y (c) evaluación eficiente de los tensores de interacción bipolares.

¹Para nuestro algoritmo del desplazamiento de los multipolos, la única salvedad plausible parece presentarse en los enlaces covalentes con un alto grado de interpenetración de las densidades atómicas.

4.3. El método gPI

El método *generalized Perturbed Ion*, abreviadamente gPI, es un proyecto ambicioso cuya formulación inicial se inició hace poco más de una década. Este método permite calcular la estructura electrónica de sistemas débilmente correlacionados, resolviendo la limitación principal del método *ai*PI al tratar correctamente la simetría local de cada ion que compone el sistema en estudio.

En el Capítulo 3 se ha presentado una descripción detallada de los métodos y algoritmos necesarios para el cálculo de la interacción entre iones en el marco de la TSE. Especial interés se ha prestado en definir, de forma concisa, las funciones de base adaptadas a la simetría necesarias en gPI, así como de generalizar el formalismo de Roothaan y Bagus para el uso de simetrías locales distintas del grupo de las rotaciones de la esfera. Otro aspecto clave, de gran importancia para la posterior implementación del método, ha sido el desarrollo de algoritmos eficientes para la computación de las integrales bicéntricas entre STO, a partir del desarrollo de Silverstone y Moats y de la expansión de Kay, Todd y Silverstone mencionada en la Sección anterior. Como resultado se han alcanzado expresiones analíticas compactas, eficientes y precisas para las integrales de solapamiento, Coulomb y atracción nuclear bicéntricas.

Un aspecto fundamental para la evaluación de sistemas periódicos infinitos ha sido la separación de los términos de largo rango, de convergencia lenta con la distancia interiónica, que surgen en las interacciones electrostáticas entre distribuciones electrónicas descritas con STO. Estos términos se han identificado con interacciones multipolares clásicas, evaluándose mediante la generalización propuesta del método de Ewald. De nuevo, se han obtenido, e implementado con éxito, expresiones analíticas compactas, eficientes y precisas para el cálculo de las interacciones de largo rango.

Como resultado de todos estos algoritmos, se ha generado un nuevo código, denominado gPI, en el que se implementa el método gPI para el cálculo de cristales, clústeres y defectos cristalinos. Sus simulaciones han sido debidamente comparadas con las obtenidas mediante el código `pi7r15`, precursor del mismo, en las condiciones en que ambas deben coincidir, esto es, en sistemas donde los iones presentan elevada simetría, equivalente a la esférica para los orbitales ocupados. En estas condiciones, puede concluirse que la equivalencia entre ambos códigos es absoluta. Pero aún más importante es que, a pesar de la mayor complejidad que presenta la implementación del método gPI, los tiempos de CPU de gPI y `pi7r15` presentan el mismo orden de magnitud, permitiendo el cálculo de un cristal iónico en unos pocos segundos.

Futuras mejoras del interfaz del código gPI pueden plantearse a la hora de obtener una serie de órdenes más flexibles y fáciles de utilizar por el usuario:

1. Sería deseable la obtención automática de los coeficientes de simetría. Para ello, debe determinarse la simetría local de cada ion a partir de la simetría espacial o puntual del sistema, así como la tabla de caracteres característica para su simetría. Además, probablemente sea necesario diseñar algoritmos eficientes a partir de los propuestos en la Ref. [18].
2. En el caso de los clústeres, sería deseable un bloque de rutinas para manipulaciones con grupos puntuales que permita interpretar el símbolo del grupo puntual y construir las operaciones de simetría asociadas.

Por supuesto, un programa nunca está exento de posibles optimizaciones en los algoritmos y sus implementaciones, que permitan reducir el tiempo de cálculo y/o incrementar la precisión de los resultados. Además, nuevas modificaciones podrían resultar interesantes, como la implementación de una corrección de la correlación electrónica basada en funcionales de la DFT.

Bibliografía

- [1] A. G. McLellan. *The classical thermodynamics of deformable materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 1980. ISBN 0-521-21237-5.
- [2] E. Francisco. *The Cluster Program*, 2004.
- [3] M. Born y J. Mayer. *Z. Phys.*, **75**:1–18, 1932.
- [4] M. L. Huggins y J. Mayer. *J. Chem. Phys.*, **1**:643–66, 1933.
- [5] J. Mayer y R. B. Levy. *J. Chem. Phys.*, **1**:647–648, 1933.
- [6] P. L. A. Popelier y F. M. Aicken. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**:1284, 2003.
- [7] P. L. A. Popelier y F. M. Aicken. *Chem. Eur. J.*, **9**:1207, 2003.
- [8] F. M. Aicken y P. L. A. Popelier. *Can J. Chem.*, **78**:415, 2000.
- [9] P. L. A. Popelier y F. M. Aicken. *Chem. Phys. Chem.*, **4**:824, 2003.
- [10] M. Rafat y P. L. A. Popelier. *J. Chem. Phys.*, **124**:144102, 2006.
- [11] V. Luaña y L. Pueyo. *Phys. Rev. B*, **41**:3800, 1990.
- [12] J. M. Recio, A. Martín Pendás, E. Francisco, M. Flórez, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **48**:5891, 1993.
- [13] A. Martín Pendás, V. Luaña, J. M. Recio, M. Flórez, E. Francisco, y M. A. Blanco. *Phys. Rev. B*, **49**:3066, 1994.
- [14] V. Luaña, J. M. Recio, y L. Pueyo. *Phys. Rev. B*, **42**:1791, 1990.
- [15] J. M. Recio, R. Pandey, y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **47**:3401, 1993.
- [16] L. Pueyo, V. Luaña, M. Flórez, y E. Francisco. *Quantum mechanical description of ionic solids*. S. Fraga, Amsterdam, 1992. ISBN 0-444-88512-9.

- [17] V. Luaña. “Cálculos *aiPI* en nitruros.” (private communication).
- [18] M. A. Blanco. *Métodos cuánticos locales para la simulación de materiales iónicos. Fundamentos, algoritmos y aplicaciones*. Tesis doctoral, 1997.
- [19] C. J. F. Solano, M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, y V. Luaña. *gPI program documentation*, 2009.
- [20] A. P. Alivisatos. *J. Phys. Chem.*, **100**:13226, 1996.
- [21] A. N. Goldstein, C. M. Echer, y A. P. Alivisatos. *Science*, **256**:1425, 1992.
- [22] S. B. Qadri, J. Yang, B. R. Ratna, E. F. Skelton, y J. Z. Hu. *Appl. Phys. Lett.*, **69**:2205, 1996.
- [23] C. C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, y A. P. Alivisatos. *Science*, **276**:398, 1997.
- [24] J. Z. Jiang, J. S. Olsen, L. Geward, y S. Morup. *Europhys. Lett.*, **44**:620, 1998.
- [25] S. B. Qadri, E. F. Skelton, A. D. Dinsmore, J. Z. Hu, W. J. Kim, C. Nelson, y B. R. Ratna. *Appl. Phys.*, **89**:115, 2001.
- [26] K. Jacobs, D. Zaziski, E. C. Scher, A. B. Herhold, y A. P. Alivisatos. *Science*, **293**:1803, 2001.
- [27] Z. Wang, K. Tait, Y. Zhao, D. Schiferl, C. Zha, H. Uchida, y R. T. Downs. *J. Phys. Chem. B*, **108**:11506, 2004.
- [28] S. Kodiyalam, R. K. Kalia, A. Nakano, y P. Vashishta. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:203401, 2004.
- [29] M. Grünwald, E. Rabani, y C. Dellago. *Phys. Rev. Lett.*, **96**:255701, 2006.
- [30] S. Nakamura, A. Yoshikama, K. Kishino, M. Kobayashi, y T. Yasuda. *In Proceedings of International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes*. Chiba University Press, Cambridge, 1996.
- [31] G. Fassol. *Science*, **278**:1902, 1995.
- [32] H. Morkoć y S. N. Mohammadl. *Science*, **267**:51, 1997.

- [33] F. A. Ponce y D. P. Bour. *Nature*, **386**:353, 1997.
- [34] A. F. Belyanin, L. L. Bouilov, V. V. Zhirnov, A. I. Kamenev, K. A. Kovalskij, y B. V. Spitsyn. *Diam. Relat. Mater.*, **8**:369, 1999.
- [35] A. Y. Timoshkin, H. F. Bettinger, y H. F. Schaefer. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**:5668, 1997.
- [36] T. Lei, M. Fanciulli, R. Molnar, y T. D. Moustakas. *Appl. Phys. Lett.*, **59**:944, 1991.
- [37] J. H. Edgar. *J. Mater. Res.*, **7**:235, 1992.
- [38] S. G. Yang, S. Pakhomov, T. Hung, y C. Y. Wong. *Appl. Phys. Lett.*, **81**:2418, 2002.
- [39] S. Y. Wu, H. X. Liu, L. Gu, R. K. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, M. R. McCartney, D. J. Smith, y N. Newman. *Appl. Phys. Lett.*, **82**:3047, 2003.
- [40] J. H. Duan, S. G. Yang, H. W. Liu, J. F. Gong, H. B. Huang, X. N. Zhao, R. Zhang, y Y. W. Du. *J. Phys. Chem. B*, **109**:3701, 2005.
- [41] Q. Wu, Z. Hu, X. Z. Wang, Y. N. Lu, X. Chen, H. Xu, y Y. Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**:10176, 2003.
- [42] Q. Wu, Z. Hu, X. Z. Wang, y Y. Chen. *J. Phys. Chem. B*, **107**:9726, 2003.
- [43] W. L. Hughes y Z. L. Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**:6703, 2004.
- [44] D. N. McIlroy, D. Zhang, y Y. Kranov. *Appl. Phys. Lett.*, **79**:1540, 2001.
- [45] X. Y. Kong y Z. L. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **84**:975, 2004.
- [46] H. F. Zhang, C. M. Wang, y L. S. Wang. *Nano Lett.*, **2**:941, 2002.
- [47] X. Y. Kong, Y. Ding, R. S. Yang, y Z. L. Wang. *Science*, **303**:1348, 2004.
- [48] X. Y. Kong y Z. L. Wang. *Nano Lett.*, **3**:1625, 2003.
- [49] J. Duan, S. Yang, H. Liu, J. Gong, H. Huang, X. Zhao, J. Tang, R. Zhang, y Y. Du. *J. Cryst. Growth*, **283**:291, 2005.

- [50] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, A. Martín Pendás, y L. Pueyo. *Phys. Rev. B*, **51**:2703, 1995.
- [51] B. J. Dick y A. W. Overhauser. *Phys. Rev.*, **112**:90, 1958.
- [52] J. Meng, R. Pandey, J. M. Vail, y A. B. Kunz. *Phys. Rev. B*, **38**:10083, 1988.
- [53] R. Pandey y J. M. Vail. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**:2801, 1989.
- [54] J. Meng, R. Pandey, J. M. Vail, y A. B. Kunz. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**:6049, 1989.
- [55] R. Pandey, J. Zuo, y A. B. Kunz. *J. Mater Res.*, **5**:623, 1990.
- [56] E. Blastein-Barojas y S. N. Khanna. *Phys. Rev. Lett.*, **61**:1477, 1988.
- [57] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, y Y. Matsui. *Phys. Rev. Lett.*, **61**:869, 1988.
- [58] H. M. Lu y J. R. Hardy. *Phys. Rev. Lett.*, **64**:661, 1990.
- [59] B. W. van Beest, G. J. Kramer, y R. A. van Santen. *Phys. Rev. Lett.*, **64**:1955, 1990.
- [60] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, y V. Luaña. *Comput. Phys. Commun.*, **103**:287, 1997.
- [61] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, y A. Martín Pendás. *Phys. Rev. B*, **51**:11289, 1995.
- [62] J. M. Recio, E. Francisco, M. Flórez, y A. Martín Pendás. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**:4975, 1993.
- [63] M. A. Blanco, J. M. Recio, E. Francisco, A. Costales, V. Luaña, y A. Martín Pendás. *Radiat. Eff. Defect. Solid.*, **151**:223, 1999.
- [64] V. Luaña, M. Flórez, E. Francisco, A. Martín Pendás, J. M. Recio, M. Bermejo, y L. Pueyo. *Quantum mechanical cluster calculations of solids: the ab initio Perturbed Ion method*. G. Pacchioni and P.S. Bagus and F. Parmigiani, New York, 1992. ISBN 0-306-44102-0.
- [65] V. Luaña, A. Martín Pendás, J. M. Recio, E. Francisco, y M. Bermejo. *Comput. Phys. Commun.*, **77**:107, 1992.

- [66] E. Clementi, G. Corongiu, M. Aida, U. Niesar, y G. E. Kneller. *Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTTECC-90*. ESCOM Science Publishers, Leiden, 1990.
- [67] A. Costales, M. A. Blanco, E. Francisco, R. Pandey, y A. Martín Pendás. *J. Phys. Chem. B*, **109**:24352, 2005.
- [68] A. Costales, M. A. Blanco, E. Francisco, y A. Martín Pendás. *J. Phys. Chem. B*, **110**:4092, 2006.
- [69] E. Francisco, M. A. Blanco, y G. Sanjurjo. *Phys. Rev. B*, **63**:94107, 2001.
- [70] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, y B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran, Second Edition*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992. ISBN 0-521-43064-X.
- [71] T. L. Hill. *Thermodynamics of small systems*. Dover Publications, New York, 1994.
- [72] Z. L. Wang. *Mater. Today*, **7**:26, 2004.
- [73] V. Luaña, V. M. García, E. Francisco, y J. M. Recio. *Espectroscopía Molecular*. Universidad de Oviedo, Servicio de Publicaciones, Oviedo, 2002. ISBN 84-8317-273-9.
- [74] A. Szabo y N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, New York, 1996. ISBN 0-486-69186-1.
- [75] M. A. Blanco, E. Francisco, y V. Luaña. *Comput. Phys. Commun.*, **158**:57–72, 2004.
- [76] G. Arfken. *Mathematical Methods for Physicists, Third Edition*. Academic Press, Inc., California, 1985. ISBN 0-12-059820-5.
- [77] A. Costales, M. A. Blanco, E. Francisco, C. J. F. Solano, y A. Martín Pendás. *J. Phys. Chem. C*, **112**:6667, 2008.
- [78] J. Vail y H. Jiang. *Private communication*, 2006.
- [79] A. K. Kandalam, M. A. Blanco, y R. J. Pandey. *J. Phys. Chem. B*, **106**:1945, 2002.
- [80] A. Costales, A. K. Kandalam, y R. J. Pandey. *J. Phys. Chem. B*, **107**:4508, 2003.

- [81] P. W. Tasker. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12**:4977, 1979.
- [82] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, y K. Takemura. *Phys. Rev. B*, **45**:10123, 1992.
- [83] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, y J. R. Smith. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**:1941, 1989.
- [84] T. Mashimo, M. Uchino, A. Nakamura, T. Kobayashi, E. Takasawa, T. Sekine, Y. Noguchi, H. Hikosaka, K. Fukuoka, y Y. Syono. *J. Appl. Phys.*, **86**:6710, 1999.
- [85] Q. Xia, H. Xia, y A. L. Ruoff. *J. Appl. Phys.*, **73**:8198, 1993.
- [86] S. Uehara, T. Masamoto, A. Onodera, M. Ueno, O. Shimomura, y K. Takemura. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**:2093, 1997.
- [87] M. W. Hirsch y S. Smale. *Ecuaciones diferenciales, sistemas dinámicos y álgebra lineal*. Alianza Editorail, S.A., Madrid, 1983. ISBN 84-206-8061-3.
- [88] J. M. Menéndez Montes. *Sumas electrostáticas en sistemas bidimensionales: Fundamentos, algoritmos y aplicaciones*. Seminario de investigación, 2002.
- [89] T. L. Hill. *Thermodynamics of small systems (Parts I and II)*. Dover Publications, Inc., Nueva York, 1994. ISBN 0-486-68109-2.
- [90] A. Martín Pendás. *Pairpot3 program documentation*, 1996.
- [91] R. Dovesi, V. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Árco, y M. Llunell. *crystal06 User's Manual*, 2008.
- [92] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, **38**:3098, 1988.
- [93] J. P. Perdew y Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **45**:13244, 1992.
- [94] A. M. Saitta y F. Decremps. *Phys. Rev. B*, **70**:35214, 2004.
- [95] S. Limpijumnong y W. R. L. Lambrecht. *Phys. Rev. B*, **63**:104103, 2001.
- [96] J. Cai y N. Chen. *Phys. Rev. B*, **75**:134109, 2007.

- [97] C. L. Freeman, F. Claeysens, N. L. Allan, y J. H. Harding. *Phys. Rev. Letters*, **96**:66102, 2006.
- [98] C. L. Freeman, F. Claeysens, N. L. Allan, y J. H. Harding. *J. Cryst. Growth*, **294**:111, 2006.
- [99] A. Costales y R. Pandey. *J. Phys. Chem. A*, **107**:191, 2003.
- [100] C. J. F. Solano, A. Costales, E. Francisco, A. Martín Pendás, M. A. Blanco, K. C. Lau, H. He, y R. Pandey. *CMES: Comput. Model. Eng. & Sci.*, **24**:143, 2008.
- [101] D. Bohm. *Quantum Theory*. Dover Publications, Inc., New York, 1979. ISBN 0-486-65969-0.
- [102] P. A. M. Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics*. Oxford Science Publications, 1958.
- [103] J. H. V. Vleck. *Phys. Rev.*, **49**:232, 1932.
- [104] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.*, **71**:1253, 1999.
- [105] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **43**:1849, 1965.
- [106] P. Hohenberg y W. Kohn. *Phys. Rev. B*, **136**:864, 1964.
- [107] W. Kohn y L. Sham. *Phys. Rev. A*, **140**:1133, 1965.
- [108] R. F. W. Bader, W. H. Henneker, y P. E. Cade. *J. Chem. Phys.*, **46**:3341, 1967.
- [109] A. Martín Pendás. *Análisis de la densidad electrónica*, 2005.
- [110] A. Costales. *Topología de la densidad electrónica en cristales. Una teoría cuántica del enlace cristalino*. Tesis doctoral, 1998.
- [111] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [112] C. Kosniowski. *Topología Algebraica*. Reverté, Barcelona, España, 1986. ISBN 84-291-5098-6.
- [113] M. W. Hirsch y S. Smale. *Ecuaciones diferenciales, sistemas dinámicos y álgebra lineal*. Alianza, Madrid, 1974. ISBN 84-206-8061-3.
- [114] P. Coppens. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**:663, 1992.

- [115] W. A. Kato. *Commun. Pure Appl. Math.*, **10**:151, 1957.
- [116] E. Steiner. *J. Chem. Phys.*, **39**:689, 1963.
- [117] W. A. Bingel. *Z. Naturforsch*, **A 18**:1249, 1963.
- [118] C. Gatti, P. Fantucci, y G. Pacchioni. *Theor. Chim. Acta*, **72**:433, 1987.
- [119] J. Cioslowski. *J. Phys. Chem.*, **94**:5496, 1990.
- [120] R. Glaser, R. F. Waldron, y B. Wiberg. *J. Phys. Chem.*, **94**:7357, 1990.
- [121] J. B. Bates, R. W. Major, y F. A. Modine. *Solid State Commun.*, **17**:1347, 1975.
- [122] W. L. Cao, R. F. W. Bader, C. Gatti, y P. J. MacDougall. *Chem. Phys. Lett.*, **141**:380, 1987.
- [123] R. F. W. Bader, S. G. Anderson, T. T. Nguyen-Dang, y Y. Tal. *Israel J. Chem.*, **19**:8, 1980.
- [124] L. Cohen. *J. Chem. Phys.*, **70**:788, 1979.
- [125] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, y E. Francisco. *J. Chem. Theory Comput.*, **1**:1096, 2005.
- [126] E. Francisco, A. Martín Pendás, y M. A. Blanco. *J. Chem. Theory Comput.*, **2**:90, 2005.
- [127] A. Martín Pendás, M. A. Blanco, y E. Francisco. *J. Comput. Chem.*, **28**:161, 2006.
- [128] R. F. W. Bader y C. Chang. *J. Chem. Phys.*, **93**:5095, 1989.
- [129] A. J. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. Clarendon, Oxford, 1996.
- [130] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, y V. K. Khersonski. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, 1988. ISBN 9971-5-1-4.
- [131] C. D. H. Chisholm. *Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry*. Academic Press, London, 1976. ISBN 0-1-172950-8.
- [132] P. Dennery y A. Krzywicki. *Mathematics for Physicists*. Dover, New York, 1995. ISBN 0-486-69193-4.

- [133] E. W. Hobson. *The Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics*. The University Press, Cambridge, 1955.
- [134] J. Ivanić y K. Ruedenberg. *J. Phys. Chem.*, **100**:6342, 1996.
- [135] A. Martín Pendás, M. A. Blanco, y E. Francisco. *J. Chem. Phys.*, **120**:4581, 2004.
- [136] A. J. Stone. *Mol. Phys.*, **36**:241, 1978.
- [137] S. L. Price, A. J. Stone, y M. Alderton. *Mol. Phys.*, **52**:987, 1984.
- [138] C. Hättig. *Chem. Phys. Lett.*, **260**:341, 1996.
- [139] P. L. A. Popelier, L. Joubert, y D. S. Kosov. *J. Phys. Chem. A*, **105**:8254, 2001.
- [140] A. Volkov y P. Coppens. *J. Comput. Chem.*, **25**:92, 2004.
- [141] D. S. Kosov y P. L. A. Popelier. *J. Chem. Phys.*, **113**:3969, 2000.
- [142] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [143] J. W. Ponder y D. A. Case. *Adv. Prot. Chem.*, **66**:27, 2003.
- [144] M. J. Dudek y J. W. Ponder. *J. Comput. Chem.*, **16**:791, 1995.
- [145] A. Martín Pendás. *Promolden program documentation*, 2001.
- [146] B. O. Roos. *Adv. Chem. Phys.*, **69**:399, 1987.
- [147] J. C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2*. McGraw-Hill, New York, 1965.
- [148] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **88**:2547, 1988.
- [149] P. L. A. Popelier y M. Rafat. *Chem. Phys. Lett.*, **376**:148, 2003.
- [150] K. G. Kay, H. D. Todd, y H. J. Silverstone. *J. Chem. Phys.*, **51**:2363, 1969.
- [151] L. S. Salmon, F. W. Birss, y K. Ruedenberg. *J. Chem. Phys.*, **49**:4293, 1968.
- [152] K. Ruedenberg. *Theoret. Chim. Acta*, **7**:359, 1967.

- [153] D. E. Knuth. *The Art of Computer Programming*. Addison-Wesley, Massachusetts, 1973. ISBN 0-201-03809-9.
- [154] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1992.
- [155] R. McWeeny. *Proc. Roy. Soc. A*, **253**:242, 1959.
- [156] R. McWeeny y Y. Mizuno. *Proc. Roy. Soc. A*, **259**:554, 1961.
- [157] A. Martín Pendás. *Simulación teórica de cristales débilmente correlacionados con métodos cuánticos locales. El método del Ion Perturbado ab initio*. Tesis doctoral, 1992.
- [158] E. Francisco, A. Martín Pendás, y W. H. Adams. *J. Chem. Phys.*, **97**:6504, 1992.
- [159] S. J. Chakravorty y E. Clementi. *Phys. Rev. A*, **39**:2290, 1989.
- [160] S. Huzinaga y A. A. Cantú. *J. Chem. Phys.*, **55**:5543, 1971.
- [161] S. Huzinaga, D. McWilliams, y A. A. Cantú. *Adv. Quantum Chem.*, **7**:187, 1973.
- [162] G. Höjer y J. Chung. *J. Quantum Chem.*, **14**:623, 1978.
- [163] V. Luaña y L. Pueyo. *Int. J. Quantum Chem.*, **31**:975, 1987.
- [164] E. Clementi. *IBM J. Res. Rev.*, **9**:2, 1965.
- [165] A. Martín Pendás, E. Francisco, y J. M. Recio. *J. Chem. Phys.*, **97**:452, 1992.
- [166] E. Clementi y C. Roetti. *At. Data Nucl. Data Tables*, **14**:177, 1974.
- [167] C. C. J. Roothaan y P. S. Bagus. *Atomic SCF calculations by the expansion method*. B. Alder and S. Fernbach and M. Rotenberg, New York, 1963.
- [168] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, **23**:69, 1951.
- [169] E. U. Condon y G. H. Shortley. *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press, Cambridge, 1970.

- [170] C. J. F. Solano, M. A. Blanco, E. Francisco, M. Flórez, y M. Bermejo. “Interactions between non-spherical closed-shell ions with Slater Type Orbitals. I. Two-center Overlap, nuclear attraction and Coulomb integrals.” (submitted).
- [171] H. J. Silverstone y R. K. Moats. *Phys. Rev. A*, **16**:1731, 1977.
- [172] W. Hierse y P. M. Oppeneer. *J. Chem. Phys.*, **99**:1278, 1993.
- [173] W. Hierse y P. M. Oppeneer. *Int. J. Quantum Chem.*, **52**:1249, 1994.
- [174] P. P. Ewald. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **64**:253, 1921.
- [175] A. C. Larson. Informe técnico, National Research Council of Canada, 1961.
- [176] V. Luaña. *Optim program documentation*, 1992.
- [177] R. K. Singh. *Phys. Rev.*, **85**:259, 1982.
- [178] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **23**:488, 1924.
- [179] R. B. Jacobs. *Phys. Rev.*, **54**:468, 1938.
- [180] P. W. Bridgman. *The Physics of High Pressure*. Dover Publications, Inc., New York, 1970.
- [181] R. Franco, J. M. Recio, A. Martín Pendás, V. Luaña, y L. Pueyo. *Ab initio Perturbed Ion study of the equation of state of α -Al₂O₃*. R. Broer, P. J. C. Aerts y P. S. Bagus, University of Gróningen, 1994. ISBN 90-367-0428-6.
- [182] L. W. Finger y R. M. Hazen. *J. Appl. Phys.*, **49**:5823, 1978.
- [183] E. C. Titchmarsh. *The Theory of Functions*. Oxford University Press, 1964.

Apéndice A

Módulo de optimización de la SEP para nanoestructuras periódicas

A.1. Órdenes asociadas al modelo periódico de cluster

Un cálculo con el programa `cluster` es conducido mediante una colección de órdenes introducidas a través de un fichero de texto. Para optimizar nanoestructuras periódicas se ha diseñado un conjunto de nuevas órdenes que deben incorporarse en este fichero, además de las originales del programa (ver la Ref. [2]).

Algunas convenciones serán mantenidas en la descripción de las órdenes. Las palabras clave serán escritas mediante letras en negrita. A su vez, las letras en itálica representarán datos que el usuario deberá proporcionar. Además, agruparemos distintas palabras clave con funciones complementarias entre llaves y separadas por barras verticales, entendiéndose que sólo una de ellas puede escribirse de cada vez.

La primera orden que debe incluirse en el fichero de entrada cuando se quiere utilizar el modelo periódico de cluster presenta la sintaxis:

$$\{ \mathbf{nanobelt} \mid \mathbf{nanoring} \} N_a N_b N_c$$

donde **nanobelt** o **nanoring** indican si tratamos con una nanocinta o con un nanoanillo periódico. Los parámetros (N_a , N_b , N_c) han sido descritos en el Capítulo 1.

Para optimizar las nanoestructuras periódicas debemos utilizar el intérprete `nanodrv` del programa `cluster`, que se invoca en el fichero de entrada con

las órdenes:

```

optnano
:
lines
:
endopt

```

Entre las palabras clave **optnano** y **endopt** se incluyen diferentes sentencias para indicar diferentes tareas, que pasamos a describir a continuación:

- **optimize**: Optimiza la energía de enlace de las nanoestructuras periódicas para un conjunto de variables previamente definidas.
- **printlevel** *iprint*: Reasigna el nivel de impresión de los ficheros de salida de cluster. Si *iprint* no viene dado se asigna por defecto el valor 0. Cuando el valor asignado a *iprint* es 0 el nivel de impresión es bajo, mientras que cuando *iprint* es un entero mayor o igual a 1 el nivel de impresión es alto.
- **point**: Calcula la energía de enlace para la geometría actual de la nanoestructura.
- **level1**: Relaja las variables (L/N_a , W/N_b , T/N_c) permitiendo su optimización cuando se calcule la energía de enlace de las nanoestructuras.
- **level2**: Relaja las variables (L/N_a , W/N_b , T/N_c , r_1 , r_2 , r_3) permitiendo su optimización cuando se calcule la energía de enlace de las nanoestructuras.
- **level3**: Relaja las variables (L/N_a , W/N_b , T/N_c , r_1 , r_2 , r_3) y las coordenadas internas de todos los átomos permitiendo su optimización cuando se calcule la energía de enlace de las nanoestructuras.
- **fixint**: Fija las coordenadas internas de todos los átomos, tal que en la optimización de la SEP no se consideran como variables optimizables.
- **optint**: Relaja las coordenadas internas de todos los átomos, tal que en la optimización de la SEP se consideran como variables optimizables.
- { **fixl** | **fixw** | **fixt** }: Este conjunto de sentencias se invocan para fijar las variables L/N_a , W/N_b y T/N_c , respectivamente, tal que en la optimización de la SEP no se consideren como variables optimizables.
- { **optl** | **optw** | **optt** }: Este conjunto de setencias se invocan para relajar las variables L/N_a , W/N_b y T/N_c , respectivamente, tal que en la optimización de la SEP se consideran como variables optimizables.

- { **fixr1** | **fixr2** | **fixr3** }: Este conjunto de sentencias se invocan para fijar las variables r_1 , r_2 y r_3 , respectivamente, tal que en la optimización de la SEP no se consideren como variables optimizables.
- { **optr1** | **optr2** | **optr3** }: Este conjunto de sentencias se invocan para relajar las variables r_1 , r_2 y r_3 , respectivamente, tal que en la optimización de la SEP se consideren como variables optimizables.
- **internal** *itname* { **fix** | **opt** }: Define si la coordenada interna restringida *itname* es fijada (**fix**) o relajada (**opt**) en la optimización de la SEP ¹.

¹Para una descripción detallada de las coordenadas internas restringidas véase el manual [2].

Apéndice B

Espacio abstracto de funciones. Módulos y órdenes del programa RHOLM

B.1. Espacio abstracto de funciones

Considérese un conjunto de funciones complejas que son continuas en un intervalo real $a \leq x \leq b$. Dos de estas funciones, $f(x)$ y $g(x)$, pueden adicionarse para generar la función

$$h(x) = f(x) + g(x), \quad a \leq x \leq b \quad (\text{B.1})$$

donde la operación simbolizada mediante $+$ significa sumar al valor de f en el punto x el valor de g en el mismo punto.

Una función $f(x)$ puede también multiplicarse por un número c , para dar la función

$$g(x) = c \cdot f(x), \quad a \leq x \leq b \quad (\text{B.2})$$

donde el símbolo de multiplicación significa multiplicar por c el valor de f en el punto x .

Las operaciones de adición y multiplicación de funciones, en los puntos $x \in [a, b]$, cumplen las propiedades:

1. *ley conmutativa de la adición:* $f(x) + g(x) = g(x) + f(x)$.
2. *ley asociativa de la adición:* $(f(x) + g(x)) + h(x) = f(x) + (g(x) + h(x))$.
3. *elemento neutro:* $1 \cdot f(x) = f(x)$.
4. *ley asociativa de la multiplicación:* $(f(x) \cdot g(x)) \cdot h(x) = f(x) \cdot (g(x) \cdot h(x))$.

5. *ley distributiva con respecto a la adición de números complejos:* $(c + b) \cdot f(x) = c \cdot f(x) + b \cdot f(x)$, $\forall a, b \in \mathbb{C}$.
6. *ley distributiva con respecto a la adición de funciones complejas:* $c \cdot (f(x) + g(x)) = c \cdot f(x) + c \cdot g(x)$; $\forall a, b \in \mathbb{C}$.

Además, resulta evidente que las funciones complejas cumplen las siguientes propiedades:

- Si $f(x)$ y $g(x)$ son dos funciones complejas continuas en el intervalo $a \leq x \leq b$, entonces $h(x) = f(x) + g(x)$ también es una función continua en el mismo intervalo.
- Si $f(x)$ es una función compleja continua en el intervalo $a \leq x \leq b$ y c es un número complejo, entonces $g(x) = c \cdot f(x)$ también es una función continua en el mismo intervalo.
- La función que es idénticamente cero en el intervalo $a \leq x \leq b$ es continua y su adición a cualquier otra función no altera la misma.
- Para cualquier función $f(x)$ existe otra función $(-1) \cdot f(x)$, tal que $f(x) + [(-1) \cdot f(x)] = 0$.

Por tanto, todas las funciones continuas en un intervalo $a \leq x \leq b$ forman un *espacio vectorial lineal*. Sin embargo, seremos más sofisticados y no identificaremos directamente cada función continua con algún vector del espacio, sino que supondremos que el conjunto de valores de la función $f(x)$ es el *representante* de un vector $|f\rangle$ perteneciente a un espacio vectorial lineal abstracto F , que denominaremos como *espacio abstracto de funciones*. En otras palabras, los números $f(x)$ se tratan como las componentes de un vector abstracto $|f\rangle$.

Se puede resumir la discusión precedente como sigue: El espacio abstracto de funciones F se define como un espacio vectorial lineal abstracto, cuyos vectores están representados por funciones continuas en el intervalo $[a, b]$. Por definición, $|f\rangle + |g\rangle \in F$ tiene como representante a $f(x) + g(x)$, mientras que $c \cdot |f\rangle$ tiene como representante a $c \cdot f(x)$.

Se define el *producto escalar* en el espacio de funciones continuas en el intervalo $[a, b]$ mediante la expresión

$$\langle f | g \rangle = \int_a^b f^*(x)g(x)w(x)dx, \quad (\text{B.3})$$

donde $w(x)$ es una función real y positiva que se denomina *función de peso*. Este producto escalar cumple todas las propiedades que del mismo se

requieren.¹

Existe un espacio completo de funciones que contiene como un subespacio el espacio de funciones continuas en un intervalo. Sin embargo, las funciones de este espacio puede presentar comportamientos extraños.² Es importante generalizar la noción habitual de *integral de Riemann* para poder integrar estas funciones. Esta generalización se alcanza mediante la introducción de las *integrales de Lebesgue* [183], que son iguales a las integrales de Riemann para funciones integrables en el sentido convencional.

Considérese el espacio de funciones cuyos vectores son representados por funciones continuas en el intervalo $[a, b]$ y para la cuales la integral de Lebesgue

$$\int_a^b |f(x)|^2 w(x) dx \quad (\text{B.4})$$

existe y es finita. Este espacio se representa mediante $L_w^2(a, b)$, donde L hace referencia al nombre de Lebesgue, el superíndice 2 al cuadrado integrable de los módulos de cada función que representa un vector perteneciente a $L_w^2(a, b)$ y el subíndice w a la función de peso $w(x)$.

Considérese una base ortonormal de vectores $\{|e_i\rangle\}_{i=1,2,\dots}$ en $L_w^2(a, b)$. Estos vectores están representados mediante *funciones ortonormales* $\{e_i(x)\}_{i=1,2,\dots}$. Entonces, cualquier función $f(x) \in L_w^2(a, b)$ puede ser expandida en términos de las funciones ortonormales

$$f(x) = \sum_{i=1}^{\infty} f^i e_i(x), \quad (\text{B.5})$$

donde los coeficientes de la expansión

$$f^i = \int_a^b e_i^*(x) f(x) w(x) dx \quad (\text{B.6})$$

son los *coeficientes de Fourier*.

B.2. Módulos y órdenes del programa RHOLM

En lo que sigue, describiremos las órdenes que componen cada uno de los módulos del programa RHOLM. Un cálculo con RHOLM es conducido mediante una colección de órdenes que son introducidas a través de un fichero

¹Las propiedades del producto escalar son: (a) $\langle f|g\rangle = \langle g|f\rangle^*$, donde $\langle g|f\rangle^*$ es el complejo conjugado de $\langle f|g\rangle$; (b) si $|h\rangle = a\cdot|f\rangle + b\cdot|g\rangle$, entonces $\langle i|h\rangle = a\cdot\langle i|f\rangle + b\cdot\langle i|g\rangle$; y (c) $\langle f|f\rangle \geq 0$, donde la igualdad surge únicamente cuando $|f\rangle = |0\rangle$, siendo $|0\rangle$ el vector nulo.

²Sirvan como ejemplo funciones discontinuas con saltos finitos y funciones que son iguales a 0 o 1 dependiendo de si su argumento es un número racional o irracional.

de texto. Asimismo, los ficheros que contienen las órdenes son leídos como líneas de caracteres y descompuestos internamente en palabras clave, variables enteras, variables reales y variables de caracteres. Estos ficheros admiten formato libre, excepto para las siguientes condiciones: (a) los signos de puntuación no están permitidos, por lo que las palabras debe de separarse, al menos, por una carácter en blanco; y (b) cada orden debe escribirse en una única línea del fichero. Las letras mayúsculas y minúsculas pueden ser utilizadas indistintamente, exceptuando los nombres de ficheros en los que se sigue el convenio apropiado del sistema operativo utilizado. Todos los ficheros de entrada y salida, así como los cálculos internos del programa, son realizados utilizando unidades atómicas.

Los ficheros de entrada de datos pueden dividirse en dos secciones. En la primera, que debe incluirse al principio del fichero, se especifican los ficheros de acceso directo, generados por PROMOLDEN, que contienen las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$ discutidas en el Capítulo 2, así como los ficheros .PDAT en donde se almacenan variables de interés implicadas en los cálculos de PROMOLDEN. En la segunda, se introducen órdenes para realizar distintos cálculos con los diferentes módulos que componen RHOLM.

Algunas convenciones serán mantenidas en la descripción de las órdenes. Las palabras clave serán escritas en negrita. Las palabras en itálica serán utilizadas para designar datos que deben de ser proporcionados por el usuario. Los datos que puedan aparecer como uno entre una serie de alternativas serán separados por barras verticales y encapsulados entre paréntesis: (*option1|option2|...*).

B.2.1. Órdenes incluidas en la primera sección del fichero de entrada

- **data** *filepdat*: Indica el nombre *filepdat* del fichero donde se almacenan variables de interés implicadas en los cálculos de PROMOLDEN. Esta orden debe ser siempre la primera en el fichero de entrada.
- **ouputname** *fileout*: Indica el nombre *fileout* que presentará el fichero general de salida de datos de PROMOLDEN. Este fichero siempre presenta la extensión .rhdat. Además, también se utiliza este nombre para generar otros ficheros de datos que se describirán en la siguiente Subsección.
- **rholm** *filealminp*: Indica el nombre *filealminp* del fichero de acceso directo donde se almacenan las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$. Si en el cálculo de PROMOLDEN se han utilizado β -esferas, entonces este fichero únicamente almacena las

funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$ correspondientes a las regiones resultantes de eliminar las β -esferas de las cuencas atómicas.

- **brholm** *filealmbinp*: Indica el nombre *filealmbinp* del fichero de acceso directo donde se almacenan las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$ para las β -esferas de las cuencas, cuando se hayan definido previamente en los cálculos realizados con PROMOLDEN.
- **end**: Finaliza la primera sección del fichero de entrada. Esta orden debe aparecer siempre al final de la primera sección del fichero de entrada.

B.2.2. Órdenes incluidas en la segunda sección del fichero de entrada

Las órdenes incluidas en la segunda sección del fichero de entrada invocan diferentes módulos y rutinas del programa RHOLM que ejecutan las distintas metodologías discutidas en el Capítulo 2. Estas órdenes pueden clasificarse en: (a) órdenes para la obtención de los distintos multipolos; (b) órdenes para el cálculo de la energía de Coulomb entre átomos topológicos mediante el uso de la EM y la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg; (c) órdenes para el uso del método de desplazamientos en los cálculos de la energía de Coulomb entre átomos topológicos mediante el uso de la EM; y (d) órdenes para las rotaciones de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$.

B.2.2.1. Órdenes para la obtención de los distintos multipolos

Los multipolos obtenidos mediante las órdenes descritas en este apartado no contienen la carga nuclear de los átomos topológicos.

- **calcqlm**: Obtiene los multipolos QTAIM a partir de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$ presentes en el fichero *filealminp* de la primera sección. Si en el cálculo de PROMOLDEN se han utilizado β -esferas, entonces los multipolos generados son los $Q_{lm}^{out}(\Omega)$.
- **calcbqlm**: Obtiene los multipolos $Q_{lm}^{\beta}(\Omega)$ a partir de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$ presentes en el fichero *filealmbinp* de la primera Sección.
- **calcqlmtot**: Obtiene los multipolos totales QTAIM mediante la suma de los multipolos $Q_{lm}^{\beta}(\Omega)$ y $Q_{lm}^{out}(\Omega)$.
- **wrlm**: Escribe las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$ en ficheros de salida con el nombre *fileout* especificado en la primera sección del fichero de entrada. La extensión que presentan estos ficheros viene dada por (*.num.rlm*), donde *num*

es un número que se incrementa a medida que se repite esta orden en el fichero de entrada.³

- **wqlm**: Escribe los multipolos $Q_{lm}(\Omega)$ en ficheros de salida con el nombre *fileout* especificado en la primera sección del fichero de entrada. La extensión que presentan estos ficheros viene dada por $(.num.qlm)$, donde *num* es un número que se incrementa a medida que se repite esta orden en el fichero de entrada.⁴
- **calcqnlm nmax**: Obtiene los multipolos $Q_{nlm}(\Omega)$ de la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg hasta el orden máximo de *n* especificado por el entero *nmax*, utilizando el fichero *filealminp* de la primera Sección. Si en el cálculo de PROMOLDEN se han utilizado β -esferas, entonces los multipolos generados son los $Q_{nlm}^{out}(\Omega)$.
- **calcbqnlm nbmax**: Obtiene los multipolos $Q_{nlm}^{\beta}(\Omega)$ de la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg hasta el orden máximo de *n* especificado por el entero *nbmax*, utilizando el fichero *filealmbinp* de la primera Sección.
- **calcqnlmtot**: Obtiene los multipolos totales de la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg mediante la suma de los multipolos $Q_{nlm}^{\beta}(\Omega)$ y $Q_{nlm}^{out}(\Omega)$. Para ello se utiliza el orden máximo determinado mediante $n_{max} = \min(nmax, nbmax)$.
- **wqnlm**: Escribe los multipolos $Q_{nlm}(\Omega)$ en ficheros de salida con el nombre *fileout* especificado en la primera sección del fichero de entrada. La extensión que presentan estos ficheros viene dada por $(.num.qnlm)$, donde *num* es un número que se incrementa a medida que se repite esta orden en el fichero de entrada.⁵

B.2.2.2. Órdenes para el cálculo de la energía de Coulomb entre átomos topológicos mediante el uso de la EM y la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg

- **calcelecme ltot neq1 neq2**: Calcula la energía para la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos no equivalentes *neq1* y *neq2* mediante la EM hasta un rango *ltot*.⁶ El rango debe cumplir que $0 \leq ltot \leq maxl$, donde *maxl* es el máximo orden de los multipolos QTAIM. Esta orden sólo es

³Si la orden **wrlm** sólo aparece una vez en el fichero de entrada, entonces *num* = 1.

⁴Si la orden **wqlm** sólo aparece una vez en el fichero de entrada, entonces *num* = 1.

⁵Si la orden **wqnlm** sólo aparece una vez en el fichero de entrada, entonces *num* = 1.

⁶*neq1* y *neq2* son números naturales que se obtienen a partir de los ficheros de salida de PROMOLDEN.

aplicable antes de que se produzca ninguna rotación de las funciones $A_{lm}^\Omega(r)$ y después de que se hallan obtenido los multipolos $Q_{lm}(\Omega)$ para los distintos átomos.

- **autcalcme** *neq1 neq2*: Calcula la energía para la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos no equivalentes *neq1* y *neq2* mediante la EM hasta los rangos $ltot = 0, \dots, maxl$, donde *maxl* es el máximo orden de los multipolos QTAIM.
- **sfactor** *afactor*: Define el factor de escala *afactor* de la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg.⁷
- **calcelebe** *ntot ltot neq1 neq2*: Calcula la energía para la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos no equivalentes *neq1* y *neq2* mediante la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg hasta los rangos máximos *ntot* y *ltot*. El rango *ltot* debe cumplir que $0 \leq ltot \leq maxl$, donde *maxl* es el máximo orden de los multipolos QTAIM. A su vez, el rango *ntot* debe cumplir que $0 \leq ntot \leq n_{max}$, donde n_{max} se ha definido en la orden **calcqnlmtot**.
- **autcalcbe** *maxn neq1 neq2*: Calcula la energía para la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos no equivalentes *neq1* y *neq2* mediante la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg para los rangos $ntot = 0, \dots, maxn$ y $ltot = 0, \dots, maxl$, donde $0 \leq maxn \leq n_{max}$ y *maxl* es el máximo orden de los multipolos.
- **convelebe** *ntot ltot convt neq1 neq2*: Calcula la energía para la interacción de Coulomb entre los átomos topológicos no equivalentes *neq1* y *neq2* mediante la EB de Salmon, Birss y Ruedenberg hasta que se cumple el criterio de convergencia *convt* exigido. La interacción electrostática entre dos átomos topológicos se describe como

$$E_{elec}(A, B) = \sum_{N=1}^{ntot+1} \sum_{n_A=0}^{N-1} \sum_{l_A m_A} \sum_{l_B m_B} Q_{n_A l_A m_A}(\Omega_A) \\ \times T_{n_A l_A m_A (N-n_A-1) l_B m_B}(\vec{R}) Q_{(N-n_A-1) l_B m_B}.$$

La expansión se dice *convergente* en un rango N cuando las diferencias en la energía entre los rangos N , $N - 1$, $N - 2$ y $N - 3$ es menor que el criterio de convergencia escogido. El rango *ltot* debe cumplir que $0 \leq ltot \leq maxl$, mientras que el rango *ntot* debe cumplir que $4 \leq ntot \leq n_{max}$.

⁷RHOLM sólo permite definir un factor de escala común para la expansión de las distintas funciones esféricas de Bessel en términos de los polinomios ortogonales definidos en la Subsección 2.4.3.

B.2.2.3. Órdenes para el método de desplazamientos en los cálculos de la energía de Coulomb entre átomos topológicos mediante el uso de la EM

- **shift** *ltot neq1 neq2*: Invoca al módulo SHIFT, descrito en la Subsección 2.3.2, para calcular la energía de Coulomb entre los átomos topológicos no equivalentes etiquetados por los números naturales *neq1* y *neq2*. El rango máximo permitido para las distintas contribuciones de la energía tiene el valor *ltot*, donde $4 \leq l \leq \text{max}l$ y *maxl* es el máximo orden de los multipolos. Esta orden sólo es aplicable antes de que se produzca ninguna rotación de las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$ y cuando en los cálculos realizados con PROMOLDEN se han definido β -esferas.
- **minimumshift**: Invoca al módulo MINIMUMSHIFT, descrito en la Subsección 2.3.2, para calcular la energía de Coulomb entre átomos topológicos no equivalentes. Esta orden sólo es aplicable antes de que se produzca ninguna rotación de las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$ y cuando en los cálculos realizados con PROMOLDEN se han definido β -esferas.
- **compshift**: Invoca el módulo COMPSHIFT que obtiene e imprime en un fichero de salida los errores en la energía de Coulomb, de truncamiento y de desplazamiento, definidos en la Subsección 2.3.2. Esta orden sólo es aplicable antes de que se produzca ninguna rotación de las funciones $A_{lm}^{\Omega}(r)$ y cuando en los cálculos realizados con PROMOLDEN se han definido β -esferas.

Comentaremos las órdenes características de los distintos módulos. Comenzaremos por el módulo SHIFT:

- **convergent** *convt*: Criterio de convergencia *convt* exigido a las distintas contribuciones de la energía de Coulomb. Debe cumplirse que $\text{conv} > 0$.
- **monomin** *mmin*: Valor entero *mmin* mínimo para determinar los desplazamientos monodimensionales en la dirección determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Debe de cumplirse que $mmin \geq 0$.
- **bimin** *bmin*: Valor entero *bmin* mínimo para determinar los desplazamientos bidimensionales en un plano que contiene la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Debe de cumplirse que $bmin \geq 0$.
- **trimin** *tmin*: Valor entero *tmin* mínimo para determinar los desplazamientos tridimensionales. Debe de cumplirse que $tmin \geq 0$.

- **monomax** *mmax*: Valor entero *mmax* máximo para determinar los desplazamientos monodimensionales en la dirección determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Debe de cumplirse que $mmax \geq mmin$.
- **bimax** *bmax*: Valor entero *bmax* máximo para determinar los desplazamientos bidimensionales en un plano que contiene la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Debe de cumplirse que $bmax \geq bmin$.
- **trimax** *tmax*: Valor entero *tmax* máximo para determinar los desplazamientos tridimensionales. Debe de cumplirse que $tmax \geq tmin$.
- **monoincrement** *mincrem*: Determina el conjunto de vectores de desplazamiento monodimensionales que se utilizarán. Sea \vec{u} un vector unitario cuya dirección viene determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. El vector de desplazamiento mínimo se determina mediante $\vec{c}_{min} = (mmin \times mincrem)\vec{u}$, mientras que el vector de desplazamiento máximo se determina mediante $\vec{c}_{max} = (mmax \times mincrem)\vec{u}$. La diferencia entre dos desplazamientos consecutivos viene determinada por el número real *mincrem*, que debe de cumplir $mincrem > 0$.⁸
- **bincrement** *bincrem1 bincrem2*: Determina el conjunto de vectores de desplazamiento bidimensionales que se utilizarán. Sea $\vec{u} = \vec{i}u_x + \vec{j}u_y + \vec{k}u_z$ un vector unitario cuya dirección viene determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Sea $\vec{v} = \frac{1}{\sqrt{u_y^2 + u_z^2}} (\vec{j}u_z - \vec{k}u_y)$ un vector unitario ortogonal a \vec{u} . El vector de desplazamiento mínimo se determina mediante $\vec{c}_{min} = bmin (bincrem1\vec{u} + bincrem2\vec{v})$, mientras que el vector de desplazamiento máximo se determina mediante $\vec{c}_{max} = bmax (bincrem1\vec{u} + bincrem2\vec{v})$. La diferencia entre dos desplazamientos consecutivos viene determinada por $\sqrt{bincrem1 + bincrem2}$, donde los números reales *bincrem1* y *bincrem2* deben cumplir $bincrem1 > 0$ y $bincrem2 > 0$, respectivamente.⁹
- **trincrement** *tincrem1 tincrem2 tincrem3*: Determina el conjunto de vectores de desplazamiento tridimensionales que se utilizarán. Sea $\vec{u} = \vec{i}u_x + \vec{j}u_y + \vec{k}u_z$ un vector unitario cuya dirección viene determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Sea $\vec{v} = \frac{1}{\sqrt{u_y^2 + u_z^2}} (\vec{j}u_z - \vec{k}u_y)$ un vector unitario ortogonal a \vec{u} . Sea $\vec{w} = \frac{1}{\sqrt{1+u_x^2}} \left(\vec{i} - \vec{j} \frac{u_x u_y}{u_y^2 + u_z^2} - \vec{k} \frac{u_x u_z}{u_y^2 + u_z^2} \right)$ un vector unitario ortogonal a \vec{u} y \vec{v} . El vector de desplazamiento mínimo se determina

⁸La orden **monoincrement** sólo es necesaria si se utiliza posteriormente la orden **monoshift**.

⁹La orden **bincrement** sólo es necesaria si se utiliza posteriormente la orden **bishift**.

mediante $\vec{c}_{min} = tmin(tincrem1\vec{u} + increm2\vec{v} + increm3\vec{w})$, mientras que el vector de desplazamiento máximo se determina mediante $\vec{c}_{max} = tmax(tincrem1\vec{u} + increm2\vec{v} + increm3\vec{w})$. La diferencia entre dos desplazamientos consecutivos viene determinada por $\sqrt{tincrem1 + increm2 + increm3}$, donde los números reales $tincrem1$, $tincrem2$ y $tincrem3$ deben cumplir $tincrem1 > 0$, $tincrem2 > 0$ y $tincrem3 > 0$, respectivamente.¹⁰

- **monoshift**: Calcula la energía de Coulomb entre los átomos topológicos considerados para vectores de desplazamiento monodimensionales. Para ejecutar esta orden deben de invocarse previamente las órdenes **convergent**, **monomin**, **monomax** y **monoincrement**.
- **bishift**: Calcula la energía de Coulomb entre los átomos topológicos considerados para vectores de desplazamiento bidimensionales. Para ejecutar esta orden deben de invocarse previamente las órdenes **convergent**, **bimin**, **bimax** y **bincrement**.
- **trishift**: Calcula la energía de Coulomb entre los átomos topológicos considerados para vectores de desplazamiento tridimensionales. Para ejecutar esta orden deben de invocarse previamente las órdenes **convergent**, **trimin**, **trimax** y **trincrement**.
- **allbishift** *llin rinc*: Explora distintas direcciones contenidas en el plano bidimensional determinado por los vectores ortonormales $\{\vec{u}, \vec{v}\}$ hasta alcanzar la convergencia en la energía de Coulomb entre los átomos topológicos considerados. Para ello se define el conjunto de ángulos $\alpha = 0, \frac{\pi}{llin}, 2\frac{\pi}{llin}, \dots, (llin - 1)\frac{\pi}{llin}$, donde $llin > 0$ es un entero. Para cada valor concreto de α , se definen los incrementos $bincrem1 = rinc \times \cos(\alpha)$ y $bincrem2 = rinc \times \sin(\alpha)$, donde $rinc > 0$ es un número real. A partir de estos incrementos se definen los vectores de desplazamiento de forma análoga a la presentada en la orden **bincrement**. Para ejecutar esta orden deben de invocarse previamente las órdenes **convergent**, **bimin** y **bimax**.
- **alltrishift** *llin1 llin2 rinc*: Explora distintas direcciones del espacio determinado por la base ortonormal $\{\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}\}$. Para ello, se definen los conjuntos de ángulos $\beta = 0, \frac{\pi}{llin1}, 2\frac{\pi}{llin1}, \dots, (llin1 - 1)\frac{\pi}{llin1}$ y $\alpha = 0, \frac{\pi}{llin2}, 2\frac{\pi}{llin2}, \dots, (llin2 - 1)\frac{\pi}{llin2}$, donde $llin1 > 0$ y $llin2 > 0$ son enteros. Para cada valor concreto de β y α , se definen los oncrementos $tincrem1 = rinc \times \sin(\beta)\cos(\alpha)$, $tincrem2 = rinc \times \sin(\beta)\sin(\alpha)$ y $tincrem3 = rinc \times \cos(\beta)$, donde $rinc > 0$ es un número real. A partir de estos incrementos se definen los vectores de

¹⁰La orden **trincrement** sólo es necesaria si se utiliza posteriormente la orden **trishift**.

desplazamiento de forma análoga a la presentada en la orden **trincrement**. Para ejecutar esta orden deben de invocarse previamente las órdenes **convergent**, **trimin** y **trimax**.

- **endshift**: Termina las órdenes correspondientes al módulo **SHIFT**.

A continuación, comentaremos las órdenes características del módulo **MINIMUMSHIFT**:

- **rem**: Indica que la línea es un comentario y no debe de ser interpretada.
- **neq neq1 neq2**: Indica la etiqueta para los átomos topológicos no equivalentes que se utilizarán para calcular la energía de Coulomb.
- **ltot ltot**: *ltot* es el rango máximo permitido en la EM. Debe cumplirse que $0 \leq ltot \leq maxl$, donde *maxl* es el máximo orden de los multipolos.
- **monomin mmin**: Valor entero *mmin* mínimo para determinar los desplazamientos monodimensionales en la dirección determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Debe de cumplirse que $mmin \geq 0$.
- **monomax mmax**: Valor entero *mmax* máximo para determinar los desplazamientos monodimensionales en la dirección determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Debe de cumplirse que $mmax \geq mmin$.
- **monoincrement mincrem**: Determina el conjunto de vectores de desplazamiento monodimensionales que se utilizarán. Sea \vec{u} un vector unitario cuya dirección viene determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. El vector de desplazamiento mínimo se determina mediante $\vec{c}_{min} = (mmin \times mincrem)\vec{u}$, mientras que el vector de desplazamiento máximo se determina mediante $\vec{c}_{max} = (mmax \times mincrem)\vec{u}$. La diferencia entre dos desplazamientos consecutivos viene determinada por el número real *mincrem*, que debe de cumplir $mincrem > 0$.
- **divisor divid**: El número de desplazamientos considerados para obtener el mérito del error total, Ec. 2.136, se determina mediante $nprom = jmax/divid$, donde $jmax = mmax - mmin + 1$ y *divid* es un entero tal que $2divid \geq jmax$.¹¹
- **endmshift**: Termina las órdenes correspondientes al módulo **MINIMUMSHIFT**.

¹¹Si $jmax/divid$ es impar, entonces $nprom = jmax/divid - 1$.

Por último, comentaremos las órdenes características del módulo COMPSHIFT:

- **rem**: Indica que la línea es un comentario y no debe de ser interpretada.
- **neq neq1 neq2**: Indica la etiqueta para los átomos topológicos no equivalentes que se utilizaran para calcular la energía de Coulomb.
- **ltot ltot**: *ltot* es el rango máximo permitido en la EM. Debe cumplirse que $0 \leq ltot \leq maxl$, donde *maxl* es el máximo orden de los multipolos.
- **monomin mmin**: Valor entero *mmin* mínimo para determinar los desplazamientos monodimensionales en la dirección determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Debe de cumplirse que $mmin \geq 0$.
- **monomax mmax**: Valor entero *mmax* máximo para determinar los desplazamientos monodimensionales en la dirección determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. Debe de cumplirse que $mmax \geq mmin$.
- **monoincrement mincrem**: Determina el conjunto de vectores de desplazamiento monodimensionales que se utilizarán. Sea \vec{u} un vector unitario cuya dirección viene determinada por la línea que une los núcleos de los átomos implicados. El vector de desplazamiento mínimo se determina mediante $\vec{c}_{min} = (mmin \times mincrem)\vec{u}$, mientras que el vector de desplazamiento máximo se determina mediante $\vec{c}_{max} = (mmax \times mincrem)\vec{u}$. La diferencia entre dos desplazamientos consecutivos viene determinada por el número real *mincrem*, que debe de cumplir $mincrem > 0$.
- **energy eexact**: *eexact* es la energía de Coulomb entre los átomos topológicos obtenida mediante PROMOLDEN.
- **endcshift**: Termina las órdenes correspondientes al módulo COMPSHIFT.

B.2.3. Órdenes para las rotaciones de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$

- **rotmat**: Invoca al módulo ROTMAT para rotar las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$. En este módulo, la rotación \hat{R} se introduce mediante la matriz de rotación en coordenadas cartesianas \mathbf{R} .

- **rotvec**: Invoca al módulo ROTVEC para rotar las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$. En este módulo, se realiza una rotación para que el eje z coincida con la dirección de un vector especificado por el usuario.¹²
- **rotdip** (*inside|outside|total*): Invoca al módulo ROTDIP para rotar las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$. En este módulo, se realiza una rotación para que el eje z coincida con la dirección del momento dipolar $(-Q_{11}^{\eta}(\Omega), -Q_{1-1}^{\eta}(\Omega), Q_{10}^{\eta}(\Omega))$, donde $\eta = \beta$ si utilizamos *inside*, $\eta = out$ si utilizamos *outside* y $\eta = total$ si utilizamos *total*.¹³

Comentaremos las órdenes características de los distintos módulos. Comenzaremos por el módulo ROTMAT:

- **ineq neq ... endineq**: Rotación de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$ para el átomo no equivalente etiquetado mediante *neq*. Las órdenes comprendidas entre **ineq** y **endineq** son
 - **file1** $rotm(1,1) rotm(1,2) rotm(1,3)$
 - **file2** $rotm(2,1) rotm(2,2) rotm(2,3)$
 - **file3** $rotm(3,1) rotm(3,2) rotm(3,3)$

donde $rotm(i,j)$ es el elemento de la fila i -ésima y la columna j -ésima de la matriz de rotación en coordenadas cartesianas \mathbf{R} .

- **all ... endall**: Rotación de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$ para todos los átomos no equivalentes. Las órdenes comprendidas entre **all** y **endall** son idénticas a las presentadas para la orden anterior.
- **endrotmat**: Termina las órdenes correspondientes al módulo ROTMAT.

A continuación, comentaremos las órdenes características del módulo ROTVEC:

- **ineq neq rotv(1) rotv(2) rotv(3,neq)**: Rotación de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$ para el átomo no equivalente etiquetado mediante *neq*, donde $rotv(i)$ es la coordena i -ésima del vector con el que se hace coincidir el eje z .
- **all neq rotv(1) rotv(2) rotv(3)**: Rotación de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$ para todos los átomos no equivalentes, donde $rotv(i)$ es la coordena i -ésima del vector con el que se hace coincidir el eje z .

¹²Notar que los ejes x e y , aunque habitan en uno de la familia de planos perpendicular al eje z , presentan direcciones arbitrarias.

¹³De nuevo, os ejes x e y presentan direcciones arbitrarias.

- **endrotvec**: Termina las órdenes correspondientes al módulo ROTVEC.

Por último, comentaremos las órdenes características del módulo ROTDIP:

- **ineq**: Rotación de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$ para el átomo no equivalente etiquetado mediante *neq*.
- **all**: Rotación de las funciones radiales $A_{lm}^{\Omega}(r)$ para todos los átomos no equivalentes.
- **endrot dip**: Termina las órdenes correspondientes al módulo ROTDIP.

Apéndice C

Órdenes y ficheros de descripción iónica en el programa gPl

C.1. Órdenes del fichero de entrada para el programa gPl

En la Subsección 3.7.1 clasificamos las órdenes del programa gPl en *generales*, *crystal*, *cluster* e *impureza*. En lo que sigue, describiremos las órdenes que componen cada uno de estos grupos detalladamente. Aunque muchas de estas órdenes hayan sido descritas previamente en la Ref. [65], parece oportuno incluirlas junto con las modificaciones propias del nuevo código.

Algunas convenciones serán mantenidas en la descripción de las órdenes. Las palabras clave serán escritas en negrita. Las palabras en itálica serán utilizadas para designar datos que deben de ser proporcionados por el usuario. Los datos opcionales serán encapsulados entre corchetes: [*option*]. Los datos que puedan aparecer como uno entre una serie de alternativas serán separados por barras verticales y encapsulados entre paréntesis: (*option1*|*option2*|...).

C.1.1. Órdenes generales

Dentro del conjunto de las órdenes generales se han conservado muchas heredadas del código precursor pi7r15 y cuya finalidad es controlar independientemente uno o varios módulos del programa. Sin embargo, su importancia dentro del código actual ha perdido relevancia. Estas órdenes serán indicadas mediante un asterisco (*).

- **active** *ni* (*): Selecciona al ion tipo *ni* como el ion activo. (*ni* entero; valor por defecto: 1).
- **cell** *a b c alf bet gam* (*): Entrada de los parámetros de red, donde los tres primeros representan las longitudes de los ejes cristalográficos (en bohrs), mientras que los tres últimos representan los ángulos entre ellos (en grados). (*a, b, c, alf, bet, gam* reales).
- **copy** *file1 file2*: Copia el contenido del fichero *file1* en el fichero *file2*. (*file1, file2* caracteres).
- **end**: Finaliza el cálculo gPI. Alternativamente, los cálculos pueden ser terminados cuando no se encuentran más órdenes en el fichero de entrada o cuando un error ha sido detectado.
- **hf**: Selecciona un cálculo en el nivel HF. Además, este es el valor por defecto.
- **rCHF**: Selecciona un cálculo en el nivel rCHF (véase la Sección 3.2.6). (valor por defecto: HF).
- **uCHF**: Selecciona un cálculo en el nivel uCHF (véase la Sección 3.2.6). (valor por defecto: HF).
- **ion**‡ *ni fileion fileulm filecoef* (*): Lee los orbitales radiales STO, los coeficientes de simetría, los orbitales iniciales, la ocupación electrónica, etc., de los ficheros iónicos *fileion, fileulm, filecoef* para el ion tipo *ni*. (*ni* entero; *fileion, fileulm, filecoef* carácter).
- **int**> *fileint* (*): Computa las matrices de integrales monocéntricas descritas en la Sección 3.3.1 y las almacena en el fichero *fileint*. Este es un fichero binario que se supone no debe de ser manipulado por el usuario. Las matrices de integrales \mathbf{J}^R presentarán correlación si el nivel rCHF está activado, mientras que no presentarán correlación en el nivel HF. Los ficheros de descripción del ion deben haberse leído previamente al uso de esta orden. (*fileint* carácter).
- **int**< *fileint* (*): Lee las matrices de integrales monocéntricas del fichero *fileint* para el ion activo. (*fileint* carácter).
- **lat**< *fileint* (*): Lee las matrices de integrales bicéntricas del fichero binario *fileint* para el ion activo. (*fileint* carácter).
- **mp**> *fileion* (*): Determina la matriz \mathbf{A}^R y el supervector $P_{\Gamma pq}^R$ del ion activo y los almacena en el fichero *fileion.vef*. Recordemos de la Sección 3.5.1 que estos elementos son necesarios para computar las matrices de los operadores de cambio y de proyección. (*fileion* carácter).

- **vef** *fileion fileulm filecoef* (*): Combinación de las órdenes **ion**# y **mp**> en una única orden. Los elementos $A_{\Gamma pq}^R$ y $P_{\Gamma pq}^R$ del ion activo se almacenan en el fichero *fileion.vef*. (*fileion*, *fileulm*, *filecoef* carácter).
- **out** *fileout*: Abre el fichero *fileout* como el nuevo fichero de salida de datos. (*fileout* carácter; por defecto imprime en la unidad estándar de salida).
- **print** *nimpre*: Selecciona el nivel de impresión para la salida de datos. Cuanto menor es el valor de *nimpre* menor es, a su vez, la información imprimida para cada sección: nada será imprimido cuando el valor es -1, una salida normal es obtenida para un valor de *nimpre* igual a 0, mientras que mucha de la información secundaria es obtenida con valores superiores a 3. Cuando estamos haciendo cálculos con los módulos **crystal**, **impurity** o **cluster**, el valor de *nimpre* es automáticamente reducido a 1 para todos los ciclos intermedios hasta que se alcanza la convergencia, y devuelto a su valor inicial para el último ciclo. (*nimpre* entero; valor por defecto:0).
- **rem**: Indica que la línea es un comentario y, por tanto, no debe ser interpretada.
- **#**: El carácter “#” en la primera columna de la línea indica que la misma es un comentario, análogamente a la orden **rem**.
- **scf**> *fileion* (*): Realiza un proceso SCF para el ion activo. El resultado final será escrito en el fichero de descripción iónica *fileion* . (*fileion* carácter).
- **title** *runtitle*: Utiliza el título *runtitle* para documentar los datos salida. (*runtitle* carácter).
- **help**: Imprime información sobre la manera de invocar el programa y una breve descripción de las órdenes más relevantes.
- **edef** *fion fulm fcoef fionvac fulmvac fcoefvac*: Computa la energía de deformación (ver la Sección 3.7.1). Los ficheros *fionvac*, *fulmvac* y *fcoefvac* son los de la descripción del ión en el vacío, mientras que los ficheros *fion*, *fulm* y *fcoef* son los de la descripción iónica en el sistema. (*fion*, *fulm*, *fcoef*, *fionvac*, *fulmvac*, *fcoefvac* carácter).
- **set**

La orden **set** puede invocarse con dos funciones distintas. En la primera, cuya sintaxis viene dada por **set** *VAR* [*value1*] *value2*, se modifica el valor por defecto de las variables de control internas presentadas en la Tabla C.1. En la segunda, cuya sintaxis viene dada por **set** *PROJ value* siendo *value*

una variable carácter, se activa una de las diversas opciones de proyectores para un cálculo con gPI. Estas opciones son: (a) *TMSRH*; (b) *TOTHC*; (c) *GRPHC*, por el que se utilizan los operadores de Höjer y Chung con factor de proyección igual 2^1 (es el valor por defecto); (d) *ABSHC*, por el que se utilizan los operadores de Höjer y Chung con factor de proyección igual -2 y con el valor absoluto de la energía orbital; y (e) *NOPROJ*, por el que no se utilizan operadores de proyección en el cálculo.

- **show**: Proporciona una lista de parámetros del programa y variables de control modificables con sus respectivos valores.
- **uint** *fileint filecint* (*): Computa las integrales monocéntricas sin correlación electrónica y las almacena en el fichero *fileint*. Computa las integrales monocéntricas con correlación electrónica y las almacena en el fichero *filecint*. (*fileint*, *filecint* carácter).
- **vacuo** *fileion fileulm filecoef* (*fileint|filecint|fileint filecint*): Realiza un cálculo completo para un ion aislado. Lee los ficheros de descripción iónica *fileion*, *fileulm* y *filecoef* y escribe los resultados finales en el fichero *filecoef*. Cuando hemos seleccionado un nivel de cálculo HF o rCHF un único fichero debe ser suministrado para almacenar las integrales monocéntricas, esto es, *fileint* para HF y *filecint* para rCHF. Por otro lado, ambos ficheros son necesarios para un nivel de cálculo uCHF. (*fileion*, *fileulm*, *filecoef*, *fileint*, *filecint* carácter).

C.1.2. Órdenes cristal

La simetría será utilizada para reducir la información concerniente a la geometría cristalina que se debe suministrar al programa. De este modo, únicamente aquellos iones no equivalentes por simetría serán introducidos en los procesos SCF.

- **crystal**: Indica el comienzo del conjunto de órdenes para realizar un cálculo gPI con un cristal tridimensional infinito.
- **title** *runtitle*: Documenta la información de salida utilizando el título *runtitle*. (*runtitle* carácter).
- **rem**: Indica que la línea es un comentario y, por tanto, no debe ser interpretada.

¹Notar que este es el operador de proyección que hemos justificado teóricamente en el Capítulo 3.

Tabla C.1: Variables de control internas que pueden ser modificadas mediante la orden `set`. En la columna etiquetada *value* primero se indica el tipo de variable y, después, su valor por defecto.

Variable (<i>VAR</i>)	<i>value</i>	Objetivo
MXSTRP	entero,100	Número máximo de iteraciones SCF
BIAS	real,-2	Umbral inicial de convergencia SCF= $2^{BIAS} \times THREM$
THREM	real, 10^{-8}	Umbral inicial de convergencia SCF= $2^{BIAS} \times THREM$
NXTRP	entero,15	Duplica el umbral de convergencia SCF cada NXTRP iteraciones
SCFDIV	real, 10^{-2}	Criterio de divergencia en el proceso SCF
RLASTSHELL	real,30.	Máxima distancia de la última capa de vecinos
PICONV	real, $3 \cdot 10^{-8}$	Convergencia requerida en los ciclos gPI para la energía
MAXPICYCLES	entero,100	Máximo número de ciclos gPI
PIDIV	real,10.	Detiene gPI si la energía cambia más de PIDIV en un ciclo
CON1 0 – 86	real,0,028816	Parámetro c_1 del hueco de Coulomb para el número atómico indicado (o todos si no se indica)
CON2 0 – 86	real,1,1	Parámetro c_2 del hueco de Coulomb para el número atómico indicado (o todos si no se indica)
EPSDIS	real, 10^{-6}	Error máximo permitido en las distancias (en a_0)
EPSFRAC	real, 10^{-7}	Error máximo permitido en las coordenadas cristalográficas (en a_0)
DAMP	real,0.	Los coeficientes orbitales serán tomados como DAMP-veces los coeficientes iniciales más (1-DAMP)-veces los coeficientes convergidos ($0 \leq DAMP \leq 1$)
EWCONV	real, 10^{-9}	Convergencia requerida en la suma de Ewald
COVNSR	real, 10^{-7}	Convergencia requerida en la suma de red de la matriz del potencial nuclear de corto rango
COVNL	real, 10^{-7}	Convergencia requerida en la suma de red del potencial local de corto rango
CONVESR	real, 10^{-7}	Convergencia requerida en la suma de red de la matriz del potencial de Coulomb de corto rango
CONVXP	real, 10^{-7}	Convergencia requerida en la suma de red de las matrices de cambio y proyección
CONVINT	real, 10^{-7}	Convergencia requerida en la suma de red de todos los términos de corto rango
SYMMETRIZE	lógica,.false.	Si el valor es .true.se procede a la simetrización de las energías de interacción

- **#**: El carácter “#” en la primera columna de la línea indica que la misma es un comentario, análogamente a la orden **rem**.
- **cell a b c alf bet gam**: Entrada de los parámetros de red, donde los tres primeros representan las longitudes de los ejes cristalográficos (en bohr), mientras que los tres últimos representan los ángulos entre ellos (en grados). (*a, b, c, alf, bet, gam* reales).
- **spg spacegroup**: Introduce el símbolo del grupo espacial de simetría acorde con la notación internacional de Hermann–Mauguin. Algunas convenciones deben de ser mantenidas: (a) Los elementos de simetría diferentes deben de separarse por, al menos, un espacio en blanco; (b) ningún espacio en blanco debe separar partes correspondientes a un elemento de simetría común; (c) los subíndices deben ser introducidos seguidamente al carácter al que corresponden, sin ningún espacio en blanco entre ambos; (d) las barras horizontales sobre los elementos de simetría son escritas como “-” precediendo al elemento al que corresponden; y (e) el uso de letras mayúsculas no es relevante. Acorde con estas reglas el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ debería ser introducido como “f m 3 m”, el grupo $P2_12_12_2$ como “p 21 21 21”, el grupo $P4/mmm$ como “p 4/m m m”, y el grupo $R\bar{3}c$ como “r -3 c”. (*spacegroup* carácter).
- **neq x y z fileion fileulm filecoef (fileint|filecint|fileint filecint) filelint**: Entrada de las coordenadas cristalográficas de un ion no equivalente en la celda de referencia, tal que $0 \leq x, y, z < 1$. El grupo espacial de simetría permite obtener las posiciones del resto de iones equivalentes al indicado en la celda unidad. Los ficheros *fileion*, *fileulm* y *filecoef* son los ficheros de descripción iónica. En cálculos HF, el fichero *fileint* contendrá a las integrales monocéntricas sin correlación electrónica. Similarmente, el fichero *filecint* almacenará las integrales monocéntricas con correlación electrónica en cálculos rCHF. Ambos ficheros serán necesarios en un cálculo uCHF. Finalmente, en el fichero *filelint* se almacenarán las integrales bicéntricas. (*x, y, z* reales; *fileion, fileulm, filecoef, fileint, filecint, filelint* carácter).
- **fneq x y z xocup fileion fileulm filecoef (fileint|filecint|fileint filecint) filelint**: Equivalente a la orden **neq**, excepto en que el ion puede presentar una ocupación fraccionaria *xocup* en la posición cristalográfica (*x, y, z*). (*x, y, z, xocup* reales; *fileion, fileulm, filecoef, fileint, filecint, filelint* carácter).
- **endcrystal**: Final de los datos correspondientes al cálculo del cristal ideal.

C.1.3. Órdenes clúster

Los clústeres periódicos² serán especificados mediante grupos de iones equivalentes. El primer ion de cada grupo será considerado como el representante del grupo, y su estructura electrónica será resuelta en el campo generado por el resto del clúster. Los cálculos serán realizados iterativamente para todos los representantes hasta que se alcance la convergencia.

- **cluster**: Indica el comienzo del conjunto de órdenes para realizar un cálculo gPI con un clúster finito.
- **title** *runtitle*: Documenta la información de salida utilizando el título *runtitle*. (*runtitle* carácter).
- **rem**: Indica que la línea es un comentario y, por tanto, no debe ser interpretada.
- **#**: El carácter “#” en la primera columna de la línea indica que la misma es un comentario, análogamente a la orden **rem**.
- **cell** *a b c alf bet gam*: Entrada de los parámetros de red, donde los tres primeros representan las longitudes de los ejes cristalográficos (en bohr), mientras que los tres últimos representan los ángulos entre ellos (en grados). (*a, b, c, alf, bet, gam* reales).
- **spg** *spacegroup*: Introduce el símbolo de un grupo espacial de simetría acorde con la notación internacional de Hermann–Mauguin, de forma análoga a la presentada en las órdenes de cristal. Se emplea para generar las operaciones de simetría puntual en combinación con la orden **center**. (*spacegroup* carácter).
- **center** *x y z*: Posición, en coordenadas cristalográficas, que constituye el punto invariante para la simetría puntual del clúster. Esto es, pertenecen al grupo puntual de simetría del clúster las operaciones del grupo espacial, introducido mediante la orden **spg**, que dejan invariante la posición (*x, y, z*). (*x, y, z* reales).
- **neqclus** *x y z fileion fileulm filecoef (fileint|filecint|fileint filecint) filelint* Entrada de las coordenadas cristalográficas de un ion no equivalente del clúster, donde *x, y, z* no están restringidos a la celda de referencia. El resto de iones equivalentes se obtienen empleando las operaciones del grupo puntual de simetría, obtenidas mediante las órdenes **spg** y **center**. Los ficheros *fileion*,

²Ver la Sección 2.2 para una definición de los mismos.

fileulm y *filecoef* son los ficheros de descripción iónica. En cálculos HF, el fichero *fileint* contendrá a las integrales monocéntricas sin correlación electrónica. Similarmente, el fichero *filecint* almacenará las integrales monocéntricas con correlación electrónica en un cálculo rCHF. Ambos ficheros serán necesarios en un cálculo uCHF. Finalmente, en el fichero *filelint* se almacenarán las integrales bicéntricas. (x , y , z reales; *fileion*, *fileulm*, *filecoef*, *fileint*, *filecint*, *filelint* carácter).

- **endcluster**: Final de los datos correspondientes al cálculo del cluster.

C.1.4. Órdenes impureza

Una impureza es definida como un cristal ideal al que se le han sustraído un conjunto de iones constituyentes para generar un hueco. A su vez, dicho hueco es cubierto por un clúster de la impureza. Consecuentemente, la descripción del sistema debe contener información concerniente a estos tres elementos. Debemos tener en cuenta, sin embargo, que únicamente los iones del clúster de la impureza participan en el proceso SCF en un cálculo gPI. Los iones pertenecientes al cristal ideal, una vez se han eliminado los pertenecientes al hueco, mantendrán fija su estructura electrónica y potenciales de red a lo largo del cálculo.

- **impurity**: Indica el comienzo del conjunto de órdenes para realizar un cálculo gPI con un cristal dopado.
- **title** *runtitle*: Documenta la información de salida utilizando el título *runtitle*. (*runtitle* carácter).
- **rem**: Indica que la línea es un comentario y, por tanto, no debe ser interpretada.
- **#**: El carácter “#” en la primera columna de la línea indica que la misma es un comentario, análogamente a la orden **rem**.
- **cell** *a b c alf bet gam*: Entrada de los parámetros de red, donde los tres primeros representan las longitudes de los ejes cristalográficos (en bohr), mientras que los tres últimos representan los ángulos entre ellos (en grados). (*a*, *b*, *c*, *alf*, *bet*, *gam* reales).
- **spg** *spacegroup*: Introduce el símbolo del grupo espacial de simetría acorde con la notación internacional de Hermann–Mauguin. Además, se seguirán las reglas comentadas para la orden análoga presentada en las órdenes cristal. (*spacegroup* carácter).

- **neq** $x y z$ *fileion fileulm filecoef*: Entrada de las coordenadas cristalográficas de un ion no equivalente en la celda de referencia del cristal ideal, tal que $0 \leq x, y, z < 1$. El grupo espacial de simetría permite obtener las posiciones del resto de iones equivalentes al indicado en la celda unidad. Los ficheros *fileion*, *fileulm* y *filecoef* son los ficheros de descripción iónica. (x, y, z reales; *fileion*, *fileulm*, *filecoef* carácter).
- **fneq** $x y z$ *xocup fileion fileulm filecoef*: Equivalente a la orden **neq**, excepto en que el ion del cristal ideal puede presentar una ocupación fraccionaria *xocup* en la posición cristalográfica (x, y, z) . ($x, y, z, xocup$ reales; *fileion*, *fileulm*, *filecoef* carácter).
- **neqimp** *npos fileion fileulm filecoef (fileint|filecint|fileint filecint) filelint*
Seguido por *npos* líneas conteniendo cada una:
 $x y z$
Entrada de las coordenadas cristalográficas de un grupo de iones equivalentes del cluster de la impureza. Los ficheros *fileion*, *fileulm* y *filecoef* son los ficheros de descripción iónica. En cálculos HF, el fichero *fileint* contendrá a las integrales monocéntricas sin correlación electrónica. Similarmente, el fichero *filecint* almacenará las integrales monocéntricas con correlación electrónica en un cálculo rCHF. Ambos ficheros serán necesarios en un cálculo uCHF. Finalmente, en el fichero *filelint* se almacenarán las integrales bicéntricas. (*npos* entero; $x, y, z, xocup$ reales; *fileion*, *fileulm*, *filecoef*, *fileint*, *filecint*, *filelint* carácter).
- **hole** $x y z$: Elimina iones del cristal ideal de las coordenadas cristalográficas indicadas. (x, y, z reales).
- **endimpurity**: Final de los datos correspondientes al cálculo de un cristal dopado.

C.2. Ficheros de descripción iónica del programa gPI

A lo largo de la descripción pormenorizada de las órdenes que componen el código gPI han aparecido reiteradamente los ficheros de descripción iónica que contienen, en última instancia, toda la información de los iones necesaria para realizar un cálculo gPI. De este modo, todo ion no equivalente del sistema lleva asociado tres ficheros que debe de proporcionar el usuario. A continuación, procederemos a describir el formato requerido para cada uno

de estos ficheros. Nótese que dicho formato será presentado entre paréntesis, donde a indica datos carácter, i indica datos enteros, f indica datos reales y $*$ indica formato libre.

C.2.1. Ficheros *fileion* de descripción iónica

Este primer fichero de descripción iónica ha sido heredado del código *pi7r15*, y se ha procurado mantener la compatibilidad para facilitar las tareas del usuario. Por tanto, en el mismo se introducen los coeficientes orbitales, la energía orbital y la configuración electrónica para los iones en el vacío o, análogamente, con simetría esférica. En realidad, dentro de gPI su cometido es proporcionar la base atómica.

(A) Datos generales

- Registro A1 (a,a): *piversion*, *basistype*

En nuestro caso, *piversion* debe ser GPI o PI7, para mantener la compatibilidad, y *basistype* debe ser STO.

- Registro A2 (a): *titio*

Título para el fichero iónico.

- Registro A3 (a,f): *name*, *zn*

Nombre del ion y número atómico.

- Registro A4 (*): *nsym*

Número de simetrías atómicas en la base. *nsym* es equivalente al número cuántico angular más uno, $l + 1$.

(B) Conjunto de STO de base (no incluir si $nsym \leq 0$)

- Registro B1 (*): *nsto(i)*, $i = 1, nsym$

Número de STO por simetría. A partir de esta información se determina: (a) *nasto(i)*, un vector que acumula el número de STO para las simetrías $nsym = 1, \dots, i - 1$; y (b) *ntsto*, el número total de STO.

- Registro B2 (*): $n(k)$, $k = 1, ntsto$

Número cuántico principal de los STO.

- Registro B3 (*): $\zeta(k)$, $k = 1, ntsto$

Exponentes orbitales de los STO.

(C) Orbitales (no incluir si $nsym \leq 0$)

- Registro C1 (*): $naos(i), i = 1, nsym$

Número de orbitales atómicos por simetría. A partir de esta información se determina: (a) $naaos(i)$, un vector que acumula el número de orbitales para las simetrías $nsym = 1, \dots, i - 1$; y (b) $ntaos$, el número total de orbitales.

- Registro C2 (*): $nelec(k), k = 1, ntaos$

Población electrónica de los orbitales. Sólo está permitido una capa abierta por simetría. Los valores reales también son admitidos.

- Registro C3 (*): $eorb(k), k = 1, ntaos$

Energías orbitales.

- Registro C4 (*): $((c(k, j + naaos(i)), k = 1, nsto(i)), j = 1, naos(i)), i = 1, nsym$ Coeficientes orbitales. Se recomienda introducir los coeficientes correspondientes a cada orbital en una línea o registro diferente, aunque no es obligatorio.

(D) Constantes de acoplamiento

No existe si el ion es de capa cerrada, y gPI lo ignora si hay capas abiertas.

- Registro D1 (*): nj, nk

Número de constantes de acoplamiento $J(lmn)$ y $K(lmn)$ (Ec. 3.210).

- Registro D2 (*): $l m n xnum den$ (nj veces)

$xnum/den$ es el $J(lmn)$ correspondiente.

- Registro D3 (*): $l m n xnum den$ (nk veces)

$xnum/den$ es el $K(lmn)$ correspondiente.

(E) Energías

- Registro E1 (*): $eeff, eadd, ecorr, ekin, epot$

Energías efectiva, aditiva, de correlación, cinética y potencial del ion.

En la figura C.1 se presenta un ejemplo para estos ficheros de descripción iónica.

Figura C.1: Fichero *fileion* de descripción iónica para el ion Zn(+2).

```

GPI STO
Zn(+2) VACUO
Zn(+2)      30.000000
  3
    8   6   5
  1   1   2   2   3   3   3   3   2   2   3   3   3   3   3
  3   3   3   3
 29.2972000000  43.9410000000  24.3930000000  13.0344000000
 11.6572000000  7.0746100000  4.6036800000  4.1536000000
 12.3513000000  20.2845000000  10.1064000000  6.9387500000
 4.1553800000  1.8880100000  4.9215900000  13.9257000000
 7.9277100000  2.8989900000  1.9108900000
  3   2   1
 2.000000  2.000000  2.000000  6.000000  6.000000  10.000000
-353.2770013589  -44.3217200133  -5.6063026539  -38.8884822254
  -3.8106777158  -0.7576816374
-0.960477027258  -0.032044019866  -0.008910299441  -0.007346617335  0.004988253985
-0.002896173181  0.004438211812  -0.003034355164
 0.324798062193  -0.005598819199  0.183552491483  -1.038596700406  -0.152194562400
-0.017694434308  0.011261763025  -0.008040542783
 0.121879889673  -0.001813032400  0.078732095273  -0.434384091894  -0.243378248663
 0.604825413306  0.568839310316  0.064796726298
 0.853244829871  0.114016647254  0.052673191292  0.011239890934  -0.000815266300
 0.000334670073
-0.345768763310  -0.034670339178  -0.094563979403  0.562136417551  0.620018633172
 0.010436255029
 0.408286184377  0.024019048566  0.233135810532  0.374814319096  0.119121543951
-1.780267516E+03  -1.779460525E+03  -1.695369458E+00  1.776890906E+03
-3.557158422E+03

```

C.2.2. Ficheros *fileulm* de descripción iónica

En este segundo fichero de descripción iónica necesitamos introducir los coeficientes de simetría³ que nos permitan construir las funciones de base adaptadas a la simetría.

(A) *Irreps* y *subespecies*

- Registro A1 (*): *nirrep*

Número de *irreps* a considerar.

- Registro A2 (*): *nsub(i)*, $i = 1, nirrep$

Número de subespecies asociadas a cada *irrep*.

- Registro A3 (a): *label(i)*, $i = 1, nirrep$

Etiqueta asociada a cada *irrep*. Notar que no se pueden etiquetar dos *irreps* distintas de la misma manera.

³Ver la Sección 3.2.4 para una definición de los mismos.

(B) Coeficientes de simetría

Las siguientes líneas o registros se construyen como sigue:

```
para l = 0, nsym - 1
  para k = 1, 2l + 1
    Registro (a,*): label, u(l, m), m = -l, l
  fin-para
fin-para
```

Notemos cómo *nsym* fue determinado previamente en el fichero *fileion*. La etiqueta *label* de cada línea de registro debe de coincidir con las etiquetas introducidas previamente para describir las diferentes *irreps*. Las variables reales $u(l, m)$ determinan los coeficientes de simetría, donde su índice de repetición es determinado internamente. Para un l dado, las funciones angulares de simetría deben de ser ortogonales, por lo que si no se cumple dicha condición el programa se detiene emitiendo un error. A su vez, estas funciones deben de estar normalizadas, por lo que si no se cumple esta condición el programa las normaliza internamente. Una *irrep* de n subespecies debe de aparecer en n filas distintas, una para cada subespecie, emitiéndose un mensaje de error que detiene el cálculo en caso contrario. Los casos de *irreps* con una dimensión mayor que uno, $n_{sub} > 1$, comparten un problema común, el de la elección de las subespecies. Sin embargo, es posible utilizar el teorema de Wigner–Eckardt para mostrar que la elección de las subespecies es indiferente, siempre que todas ellas sean independientes. En efecto, cualquier combinación lineal de las subespecies de una *irrep* bloqueará de igual forma la matriz de Fock, por lo que basta con escoger funciones de simetría ortogonales entre sí.

En la figura C.2 se presenta un ejemplo de este tipo de fichero de descripción iónica.

C.2.3. Ficheros *filecoef* de descripción iónica

En el último fichero de descripción iónica debemos de introducir los coeficientes orbitales de partida, la población electrónica orbital y las energías orbitales iniciales para la simetría local del ión considerado. Cuando este fichero no existe, se generan sus datos a partir de la descripción del ion con simetría esférica de *fileion* (excepto si existen capas abiertas).

(A) Modo de uso del fichero

- Registro A1 (a): *title*

Título identificativo del fichero.

Figura C.2: Fichero *fileulm* de descripción iónica para el ion $Zn(+2)$ con simetría puntual O_h .

```

4
1 3 3 2
A1g T1u T2g Eg
A1g 1
T1u 0 0 1
T1u 1 0 0
T1u 0 1 0
T2g 1 0 0 0 0
T2g 0 0 0 1 0
T2g 0 1 0 0 0
Eg 0 0 1 0 0
Eg 0 0 0 0 1

```

(B) Orbitales

- Registro B1 (*): $ngaos(i), i = 1, nirrep$

Número de orbitales por simetría. Utilizando esta información el programa obtiene: (a) $nagaos(i)$, que acumula el número de orbitales para las simetrías $1, \dots, i - 1$; y (b) $ntgaos$, el número total de orbitales.

- Registro B2 (*): $ngelec(k), k = 1, ntgaos$

Población electrónica de los orbitales. Una capa abierta por simetría es lo máximo reconocido por el proceso SCF.

- Registro B3 (*): $georb(k), k = 1, ntgaos$

Energías orbitales.

- Registro B4 (*): $((gc(k, j+nagaos(i)), k = 1, npgao(i)), j = 1, ngaos(i)), i = 1, nirrep)$

Coefficientes orbitales. Notar que $npgao(i)$ indica el número de STO asociados a la *irrep* i -ésima.

(C) Constantes de acoplamiento para las capas abiertas (no incluir si el ion es de capa cerrada)

- Registro C1 (*): nj, nk

Número de constantes de acoplamiento J y K en la capas abiertas.

- Registro C2 (*):

```

para  $jj = 1, nj$ 
  para  $\Gamma pq = 1, ndens$ 
    para  $\Gamma'rs = 1, lpq$ 
      Registro (*,*,*)  $nn, xnum, xden$ 
    fin-para
  fin-para
fin-para
para  $kk = 1, nk$ 
  para  $\Gamma pq = 1, ndens$ 
    para  $\Gamma'rs = 1, lpq$ 
      Registro (*,*,*)  $nn, xnum1, xden1, xnum2, den2$ 
    fin-para
  fin-para
fin-para

```

Constantes de acoplamiento $J(\Gamma pq, \Gamma'rs, nn) = xnum/xden$, $K(\Gamma pq, \Gamma'rs, nn) = xnum1/xden1$ y $K(\Gamma pq, \Gamma'sr, nn) = xnum2/xden2$ (ver Ec. 3.213).

(D) Energías

- Registro D1 (*): $eeff, eadd, ecorr, ekin, epot$

Energías efectiva, aditiva, de correlación, cinética y potencial.

En la figura C.3 se presenta un ejemplo de este tipo de fichero de descripción iónica.

Figura C.3: Fichero *fileulm* de descripción iónica para el ion $Zn(+2)$ con simetría puntual O_h en un cluter $ZnCl_6$.

```

LOCAL
  3   2   1   1
  2.000000  2.000000  2.000000  6.000000  6.000000
6.000000
  4.000000
  -352.9100920185  -43.9542639562  -5.2300489065
-38.5212371717
  -3.4337035602  -0.3769998994  -0.3757081448
-0.960478632883E+00 -0.320429185867E-01 -0.890718859615E-02
-0.735342906678E-02  0.499774233399E-02
-0.291002039349E-02  0.447769009307E-02 -0.306586866736E-02
  0.324726910157E+00 -0.555615500715E-02  0.183683947581E+00
-0.103885855884E+01 -0.151822833746E+00
-0.182975848030E-01  0.132490452255E-01 -0.965800682260E-02
  0.122843641382E+00 -0.237372614918E-02  0.768950375465E-01
-0.430537129337E+00 -0.250039591271E+00
  0.619222355439E+00  0.516596313683E+00  0.107688496394E+00
  0.853299268850E+00  0.114004406252E+00  0.526047988810E-01
0.112807674239E-01 -0.868903942928E-03
  0.371678885071E-03
-0.344205292628E+00 -0.352581864802E-01 -0.989478883935E-01
0.569393522915E+00  0.612999869196E+00
  0.159703586036E-01
  0.418961290705E+00  0.246932532430E-01  0.229704347433E+00
0.355616425421E+00  0.132938480849E+00
  0.430546625283E+00  0.254051618248E-01  0.223501089836E+00
0.324723401183E+00  0.163885860015E+00
-1.779442759E+03 -1.778199118E+03  0.000000000E+00  1.776599957E+03
-3.556042716E+03

```

Apéndice D

Publicaciones

1. *Theoretical Simulation of AlN Nanocrystals*. A. Costales, M. A. Blanco, E. Francisco, C. J. F. Solano, A. Martín Pendás. *J. Phys. Chem. C* **2008**,112:6667-6676.
2. *Buckling in Wurtzite-Like AlN Nanostructures and Crystals: Why Nano can be Different*. C. J. F. Solano, A. Costales, E. Francisco, A. Martín Pendás, M. A. Blanco, K. C. Lau, H. He, R. Pandey. *CMES*. **2008**,1:1-14.
3. *Interactions between non-spherical closed-shell ions with Slater type Orbitals. I. Two-center overlap, nuclear attraction, and VCoulomb integrals*. C. J. F. Solano, M. A. Blanco, E. Francisco, M. Flórez. *Phys. Rev. B* (submitted).