

2 ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Potencial modelo e interacciones de muchos
cuerpos en el cúmulo L_3

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A

JOSE ANTONIO PEREZ ALONSO



DIRECTOR DE TESIS:

DR. ILYA KAPLAN GRIGORIEVICH

1999

274404

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Potencial Modelo e interacciones de muchos cuerpos en el cúmulo de Li_3 ".

realizado por JOSE ANTONIO PEREZ ALONSO

con número de cuenta 9355174-8 , pasante de la carrera de FÍSICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis	
Propietario	DR. ILYA KAPLAN GRIGORIEVICH
Propietario	DR. MIGUEL FRANCISCO CASTRO MARTINEZ
Propietario	DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS
Suplente	DR. KARO MICHAELIAN PAUW
Suplente	DR. JUAN ANTONIO COGORDAN RAMIREZ

Edgar
Miguel
Luis
K. Michaelian
Juan Antonio

Consejo Departamental de Física
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

Roberto Alejandro Ruelas Mayorga



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente al Dr. Ilya Kaplan por haber aceptado dirigir esta tesis. La experiencia que viví al ser su estudiante fue muy valiosa, pues su sapiencia en física y su amabilidad como persona fueron factores que me hicieron disfrutar del conocimiento durante la elaboración de este trabajo.

Al comité revisor: Dr. Antonio Cogordan, Dr. Enrique Sansores, Dr. Karo Michaelian y Dr. Miguel Castro, les agradezco sus valiosas sugerencias, ya que fueron vitales para precisar ideas en esta tesis.

Al Dr. Jorge Hernández-Cobos por sus asesorías computacionales.

A mis hermanos y a mis padres por todo el apoyo y la absoluta libertad para escoger mis inclinaciones.

A María Eugenia, Mariana y Jorgito: tres personas en una, por las alegrías vividas.

A mis amigos, que a lo largo de la vida me han acompañado dentro y fuera de las aulas.

A mis profesores, que a lo largo de mi estancia estudiantil me transmitieron su conocimiento.

A Bosch, Farah y Antonio Díez, apasionados en sus especialidades.

A mis amigos de la CNBV, mi primer encuentro con el mundo real.

Al Sistema Nacional de Investigadores (SNI) por la beca otorgada como ayudante de Investigador Nacional Nivel III.

A la UNAM por la beca recibida dentro del proyecto IN-108697 IF y por permitirme el acceso al maravilloso universo de la ciencia.

ÍNDICE

Introducción	i
Parte 1. Interacciones Interatómicas	
1.1 El concepto del potencial interatómico y la clasificación de las fuerzas intermoleculares.....	3
1.2 Concepción de fuerzas de muchos cuerpos.....	6
Parte 2. Métodos de Cálculo de los sistemas multielectrónicos	
2.1 Método SCF.....	10
2.2 Ecuación de Roothaan.....	14
2.3 Métodos de Cálculo de Correlación Electrónica.....	16
2.3.1 Introduciendo r_{12} en la función de onda.....	17
2.3.2 Superposición de configuraciones electrónicas.....	17
2.3.3 Orbitales diferentes para espines diferentes.....	18
2.3.4 Método de perturbaciones.....	19
2.3.5 Método de Møller-Plesset.....	23
Parte 3. Cálculos de la superficie de potencial del Li_3 y energías de interacción de dos y tres cuerpos	
3.1 Energías de interacción por los métodos Hartree-Fock irrestringido y Møller-Plesset (teoría de perturbaciones).....	26
3.2 Cálculo de la energía de dos y tres cuerpos.....	32
Parte 4. Construcción del potencial ab initio para los cúmulos Li_2 y Li_3	
4.1 Fórmulas analíticas para el modelo potencial ab initio y ajuste de parámetros.....	36
4.2 Ajuste de parámetros y análisis de las contribuciones para los potenciales modelo de Li_2 y Li_3	38
4.3 Potencial modelo de Be_3 y comparación de las contribuciones físicas para Be_3 y Li_3	46
Conclusiones.....	53
Bibliografía.....	55

INTRODUCCIÓN.

En el presente es bien establecido que las fuerzas de muchos cuerpos juegan un papel muy importante en las propiedades de materia condensada y en la estabilidad de cúmulos metálicos. Uno de los métodos para estudiar tales efectos es el uso de potenciales modelo con parámetros ajustados a datos experimentales del bulto, (constantes elásticas, frecuencias vibracionales, energía de cohesión, ver referencia [1]). Pero los potenciales modelo con parámetros encontrados de los datos experimentales no son confiables para estudios de cúmulos. Un potencial dado con parámetros, calibrado para una propiedad, es muy frecuente que describa incorrectamente otras propiedades, pues diferentes propiedades físicas pueden ser sensibles a diferentes partes de la curva potencial. En este caso, en vez de datos experimentales, que pueden ser difíciles de medir para cúmulos, es mejor usar el potencial ab initio para calcular las superficies de energía para diferentes geometrías del cúmulo así como distancias interatómicas. Los potenciales modelo con parámetros ajustados de manera ab initio para las energías son llamados potenciales modelo ab initio.

En esta tesis se ha construido un potencial modelo ab initio para el cúmulo Li_2 y Li_3 . La forma analítica usada para los términos de dos y tres cuerpos para la energía de intercambio y dispersión fue tomada de expresiones teóricas de la teoría de interacciones moleculares [1].

Los cálculos ab initio de las superficies energéticas de Li_2 y Li_3 fueron llevadas a cabo de acuerdo a la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset hasta al cuarto orden (MP4) con un conjunto base suficientemente grande (6-311+G(3df)). Todos los cálculos se obtuvieron usando el programa Gaussian-94 en la supercomputadora de la UNAM Cray-YMP4/464. Los parámetros para los potenciales de dos cuerpos, V_2 , y tres cuerpos, V_3 , fueron ajustados de manera separada para calcular las contribuciones de dos y tres cuerpos a las superficies energéticas respectivas.

En estudios anteriores (ver [17], tabla II) se ha tratado de encontrar la energía de interacción para el cúmulo diatómico y el cúmulo triatómico de litio bajo distintos métodos de cálculo de la correlación electrónica: CI, OMC, CI-Dav, CEPA, Pseudo-DFT. La elección de teoría de perturbaciones (MP) con el conjunto base anteriormente mencionado muestra una mejoría con respecto a la literatura anterior, razón por la cual se eligió en este estudio. Se tiene únicamente en la literatura el resultado experimental para la energía de amarre del cúmulo diatómico Li_2 [2].

El átomo de litio posee tres electrones (capa abierta, un electrón de valencia) mientras que el átomo de berilio posee cuatro electrones (capa cerrada). En este estudio se construyó un potencial modelo ab initio para el cúmulo Be_3 usando la misma forma analítica que para el cúmulo Li_3 . En la última parte de la tesis se llevó a cabo un estudio comparativo del potencial de muchos cuerpos para los cúmulos de Li_3 y Be_3 .

Cuando se obtiene el potencial modelo para cúmulos, se puede estudiar el comportamiento de las distintas contribuciones físicas con la distancia para diferentes isómeros. Esto nos permite deducir la naturaleza del enlace en el cúmulo. El potencial modelo es muy útil en estudios de simulación de dinámica molecular del comportamiento térmico de diferentes isómeros.

La tesis consiste de una introducción, cuatro partes y conclusiones.

En la primera parte se enuncian algunos conceptos relacionados con los potenciales interatómicos y fuerzas interatómicas así como una discusión sobre las fuerzas de muchos cuerpos. En la segunda parte de la tesis se describe el método SCF en moléculas, de la ecuación de Roothaan así como de algunos métodos de cálculo de correlación electrónica. Se profundiza en el método de perturbaciones que posteriormente se utilizará en el método de Møller-Plesset.

En la parte tres de la tesis se muestran y discuten tablas y gráficos relacionados con los resultados obtenidos al ejecutar el programa Gaussian 94. Se hace un análisis de los distintos órdenes de contribución a la energía total, energía de interacción en el cúmulo diatómico y triatómico de litio. En la parte cuatro de la tesis se muestra el potencial que va a ser utilizado para el ajuste de dos y tres cuerpos, especificándose las partes correspondientes a la energía de intercambio y dispersión. Además, se realiza un análisis de las contribuciones físicas al cúmulo triatómico de berilio bajo un potencial cuya forma analítica es semejante a la usada para el cúmulo triatómico de litio.

1. INTERACCIONES INTERATÓMICAS.

El estudio de las interacciones atómicas es un tema de gran importancia pues su entendimiento nos lleva a la solución de problemas muy amplios en diversas áreas del conocimiento como la biología, la química y la física. La existencia de líquidos y sólidos en la naturaleza se debe a las interacciones moleculares¹ además de ser causante de la formación de complejos en química.

Asimismo es importante caracterizar las fuerzas que experimentan las moléculas al interactuar entre sí, así podemos hablar de fuerzas del tipo Coulomb o de fuerzas de dispersión, fuerzas de intercambio, las cuales presentan características bien definidas.

Algunas de las características físicas que se pueden predecir basándose en la teoría de interacciones moleculares son:

- (1) Propiedades termodinámicas de gases y líquidos (coeficientes de difusión).
- (2) Propiedades cristalinas (geometría de equilibrio, energía de amarre).
- (3) Formación de complejos químicos, cúmulos atómicos.
- (4) Mecanismos de reacción química.

El desarrollo de tecnología moderna requiere un conocimiento de propiedades macroscópicas de gases bajo condiciones casi inaccesibles para medidas experimentales (velocidades supersónicas, altas temperaturas mayores que 1000 kelvin, altas presiones en ondas de choque). La predicción teórica de esas propiedades requiere un conocimiento de las curvas de energía potencial para un intervalo amplio de separaciones, las cuales tienen que ser encontradas de manera independiente. El conocimiento de las interacciones moleculares es indispensable en la teoría de láseres moleculares.

Las fuentes principales de información sobre las interacciones moleculares son:

- (i) experimentos de dispersión en átomos los cuales, en algunos casos, permiten obtener directamente los potenciales de los datos experimentales;
- (ii) medidas espectroscópicas (espectro de vibración-rotación, predisociación, ensanchamiento de líneas por altas presiones);
- (iii) propiedades termodinámicas de gases y líquidos (coeficientes viriales, co-

¹ Aquí y en otras partes de la tesis no diferenciaremos los términos: "las interacciones moleculares" y las "interacciones atómicas"

eficientes de viscosidad y de transporte);

(iv) propiedades cristalinas (constantes elásticas, energía de sublimación).

Con el fin de procesar los datos experimentales, varios autores usan potenciales empíricos que consideran interacciones por pares cuyos parámetros se obtienen por un ajuste de los valores teóricos a los experimentales. Dependiendo del sistema bajo estudio y de la naturaleza del problema, se pueden utilizar potenciales de distintos tipos ([1], capítulo 5).

Un punto que se debe enfatizar es que las fuerzas intermoleculares no son medidas directamente en ningún experimento. Son otras características físicas, conectadas directamente con el potencial intermolecular, las que son medidas, tales como los coeficientes de transporte o el ángulo de desviación en experimentos de dispersión entre otras características.

1.1. El concepto del potencial interatómico y la clasificación de las fuerzas intermoleculares

Dentro del marco de la física clásica solamente se pueden explicar dos tipos de interacciones moleculares: la interacción electrostática entre moléculas con dipolos permanentes (fuerzas orientacionales) y la interacción entre el momento permanente de una molécula y el momento inducido sobre la otra molécula (fuerzas de inducción). Una teoría consistente solamente puede ser desarrollada con bases de mecánica cuántica, es decir el problema se reduce a resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de moléculas que interactúan el cual para ser simplificado necesita resolverse mediante alguna aproximación. La idea de simplificar el problema mediante la separación del movimiento electrónico y nuclear es usualmente atribuída a Born y Oppenheimer (1927). La aproximación denominada adiabática está basada principalmente en la gran diferencia entre las masas del electrón y del núcleo, es decir provee la posibilidad de estudiar el subsistema de electrones con los núcleos fijos. Al potencial obtenido al aproximar de esta manera se le denomina potencial adiabático , cuyo conocimiento es suficiente para entender el comportamiento de un sistema de moléculas que interactúan.

El potencial que describe la interacción entre dos moléculas puede ser representado por una curva potencial que depende sólo de la distancia R , $V(R)$, si la interacción es promediada sobre todas las orientaciones moleculares en el espacio, para una distancia dada R , entre los respectivos centros de masa de las moléculas. El potencial $V(R)$ se denota como potencial de interacción molecular o potencial intermolecular. Cuando las moléculas que interaccionan están fijas en el espacio, el potencial intermolecular depende de un conjunto de ángulos de Euler. Las condiciones para la separación de los movimientos electrónico y nuclear, que constituyen la base de la aproximación adiabática, no son válidas cuando las curvas potenciales electrónicas están muy cerca una de la otra, resultando inválida para estados electrónicos degenerados del sistema bajo estudio. Este caso es de importancia para estados electrónicos excitados, donde la degeneración ocurre con mayor frecuencia. Adicionalmente, la aproximación adiabática es inválida en colisiones de alta energía, donde el operador de energía cinética nuclear no puede ser despreciado.

El potencial intermolecular típico que se esquematiza a continuación consta de tres regiones las cuales son [1]:

I-Intervalo de distancias cortas, donde el potencial tiene una naturaleza repulsiva y el intercambio electrónico debido al traslape de las capas moleculares electrónicas no se puede despreciar.

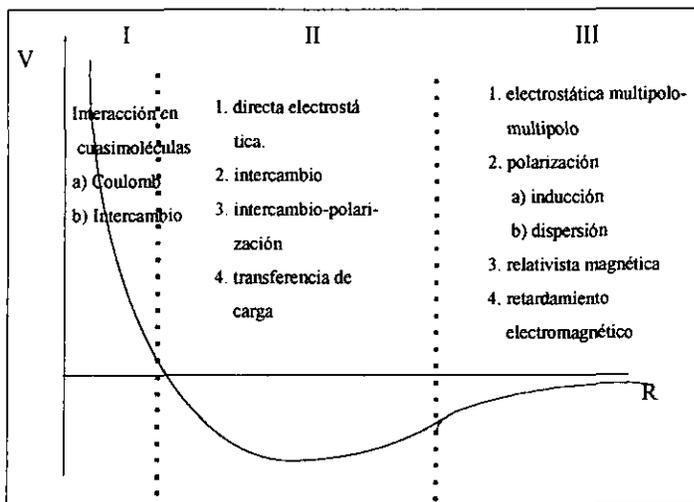


Figura 1.1 . Clasificación de interacciones moleculares

II-Intervalo intermedio, donde existe un mínimo del tipo van der Waals como resultado del balance de las fuerzas atractivas y repulsivas.

III- Intervalo de distancias grandes, donde el intercambio electrónico es despreciable y las fuerzas intermoleculares son atractivas.

Para distancias menores que 15 bohrs, los efectos del intercambio electrónico que aparecen como una consecuencia de la antisimetría de la función de onda deben ser tomados en cuenta. Los términos en la expresión de la energía que son debidos a esta antisimetría constituyen la *energía de intercambio*.

Dependiendo de la separación intermolecular, diferentes enfoques deben ser aplicados con el fin de separar y evaluar las contribuciones de los diferentes tipos de interacciones que contribuyen al potencial de interacción molecular. En el intervalo I, que se refiere a distancias cortas, se utiliza un método variacional (Hartree-Fock). La energía de intercambio y de Coulomb presentan una contribución mayor en este intervalo de distancias, el sistema interactuante puede

ser considerado como una cuasi-molécula y se puede estudiar como si fuera una molécula aislada, de esta manera la energía de intercambio se puede calcular como la diferencia entre la energía total y la energía de Coulomb. En el intervalo II la energía debida a la interacción intermolecular puede ser considerada como una pequeña perturbación. El enfoque de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger necesita una modificación pues se deben tomar en cuenta efectos de intercambio. En el intervalo III donde la interacción molecular es pequeña y el intercambio entre los electrones se puede despreciar, la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger es válida. La corrección a primer orden da la energía de la interacción directa electrostática del sistema de cargas moleculares. Para órdenes posteriores se obtiene la energía de *polarización* como resultado de la polarización de la distribución electrónica de carga de una molécula sobre la otra. La energía de polarización puede ser descompuesta en la energía de *inducción* y la energía de *dispersión*, descomposición que no se puede efectuar en órdenes más altos. La energía de inducción se debe a la interacción de las cargas inducidas de una molécula sobre la otra. La energía de dispersión no posee una analogía con la física clásica y está determinada por las fluctuaciones cuánticas de la densidad electrónica. Una distribución de carga instantánea, correspondiente a un momento dipolar instantáneo (y multipolos de órdenes más altos) de una molécula, induce un momento multipolar en la otra molécula. La interacción de estos momentos define la energía de dispersión. Las *interacciones magnéticas* usualmente despreciadas, pueden ser detectadas en aquellos sistemas donde las interacciones electrostáticas decrecen más rápidamente con la distancia que las interacciones magnéticas. A distancias en las cuales el tiempo de propagación $\frac{R}{c}$ (R distancia intermolecular, c velocidad de la luz) es del mismo orden que el tiempo promedio de las transiciones electrónicas $\frac{h}{I}$ con I el potencial de ionización, *el efecto de retardamiento* deber ser tomado en cuenta, este efecto se presenta debido al carácter finito de la velocidad de la luz pues las cargas no interactúan de manera instantánea. Usualmente este efecto debe considerarse para $R \geq 400$ bohrs.

1.2. Concepción de fuerzas de muchos cuerpos

La interacción de partículas puntuales es siempre aditiva. Un ejemplo bien conocido es la ley de Coulomb para un sistema de cargas puntuales q_i (en sistema gaussiano de unidades [3]):

$$V = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (1.1)$$

Las partículas que cumplen con esta aditividad por pares deben satisfacer dos condiciones necesarias:

1. Sus cargas deben ser puntuales o rígidas
2. Las partículas deben ser elementales (no compuestas).

La energía potencial de un sistema de partículas puntuales puede ser representado como la suma aditiva de potenciales por pares g_{ij} :

$$V = \sum_{i < j} g_{ij}. \quad (1.2)$$

La no-aditividad aparece en sistemas de muchas partículas las cuales satisfacen una de las siguientes condiciones [4]:

1. Están caracterizados por una distribución de carga no rígida espacialmente.
2. Las partículas tienen una estructura compuesta y contienen subpartículas (las fuerzas de intercambio a pequeñas distancias internucleares).
3. Interactúan mediante transferencia de partículas tales como fotones (para sistemas atómicos, a grandes distancias entre partículas), mesones (para sistemas nucleares), o gluones (para quarks).

Existen dos tipos de fuerzas entre partículas que conducen a la no-aditividad: fuerzas de polarización y fuerzas de intercambio. Como se menciona anteriormente las cargas rígidas puntuales están caracterizadas por la aditividad por pares. Pero

en mecánica cuántica, las cargas están espacialmente distribuidas y no son rígidas. Los átomos que interactúan polarizan sus nubes electrónicas mutuamente. La distribución de la densidad electrónica de dos átomos en interacción depende de la localización de los otros átomos. Como resultado, la energía de interacción de dos átomos depende no sólo de su distancia mutua, sino además de la localización de los átomos circundantes.

Un segundo tipo de fuerza entre partículas que conduce a la no aditividad comprende las fuerzas de intercambio de dos tipos. El principio de exclusión de Pauli requiere la antisimetría de la función de onda de varios electrones. El intercambio de electrones pertenecientes a tres o más átomos da como resultado términos no aditivos en la energía de interacción. La interacción directa mediante transferencia de partículas resulta además en no aditividad. Para sistemas atómicos y moleculares éstas son interacciones electrodinámicas mediante fotones transversos.

Una de las condiciones necesarias para la descripción de muchos cuerpos es la validez de la descomposición del sistema bajo consideración sobre sistemas separados. Algunas veces, para el caso de efectos colectivos muy grandes, no se pueden separar las partes individuales de el sistema total. En este caso, sólo la energía total del sistema puede ser calculada. Sin embargo, en sistemas atómicos, los electrones de capas internas están muy bien localizados. Por lo que aún en metales con fuertes interacciones en los electrones de valencia, los átomos pueden ser identificados individualmente y se pueden definir las interacciones de muchos cuerpos.

El estudio de cúmulos metálicos es un campo amplio para estudiar la dependencia de propiedades físicas calculadas con base en la precisión de un método de aproximación adecuado. Los primeros estudios que trataron acerca de los efectos de las fuerzas de muchos cuerpos en sistemas atómicos fueron hechos por Löwdin [5] en 1948, desde entonces ha existido una intensa investigación referente a las interacciones de muchos cuerpos en cúmulos y en estado sólido.

La descomposición de muchos cuerpos de la energía de interacción de un cúmulo formado por N átomos está dada por [1]:

$$E_{int} \equiv E(N) - E_1(N) = E_2(N) + E_3(N) + \dots + E_N(N), \quad (1.3)$$

en la descomposición anterior, $E(N)$ representa la energía total mientras que $E_1(N)$ representa la energía del sistema aislado de átomos

$$E_1(N) = \sum_{a=1}^N E_a, \quad (1.4)$$

$E_2(N)$ es la suma de las energías de las interacciones por cada par, ε_{ab} ,

$$E_2(N) = \sum_{a<b} \varepsilon_{ab}, \quad (1.5)$$

$$\varepsilon_{ab} = E(ab) - E_1(ab) = E(ab) - (E_a + E_b). \quad (1.6)$$

la suma en (1.5) se toma sobre las combinaciones de N átomos por parejas ($C_N^2 = N(N-1)/2$); $E(ab)$ es la energía total del sistema aislado ab . Todos los demás términos de la ecuación (1.3) representan la parte no aditiva de la energía de interacción del sistema de N átomos.

$$E_{noadit}(N) = \sum_{m=3}^N E_m(N). \quad (1.7)$$

De manera análoga se tiene una definición para la energía total $E_3(N)$ de la interacción de tres cuerpos ε_{abc} :

$$E_3(N) = \sum_{a<b<c} \varepsilon_{abc}, \quad (1.8)$$

$$\varepsilon_{abc} = E(abc) - E_1(abc) - E_2(abc), \quad (1.9)$$

y de este modo se prosigue hasta obtener $E_N(N)$. La suma en la ecuación (1.8) se toma sobre todas las combinaciones de N átomos tomados de tres en tres ($C_N^3 = \frac{N!}{3!(N-3)!}$).

La energía total de interacción de m cuerpos puede ser expresada mediante las interacciones de 2, 3, ..., y $(m-1)$ cuerpos [6]:

$$E_m(N) = \sum_{a<b<\dots<m} E(ab\dots m) - \sum_{k=1}^{m-1} a_{mN}^k E_k(N), \quad (1.10)$$

con

$$a_{mN}^k = \frac{(N-k)!}{(N-m)!(m-k)!}. \quad (1.11)$$

Para $m = N$, $a_{NN}^k = 1$, y obtenemos la ecuación (1.3). El uso de las ecuaciones (1.10) y (1.11) hace posible efectuar el cálculo de la energía de interacción de m cuerpos por un procedimiento simple de recurrencia:

$$E_2(N) = \sum_{a < b} E(ab) - a_{2N}^1 E_1(N), \quad (1.12)$$

$$E_3(N) = \sum_{a < b < c} E(abc) - a_{3N}^1 E_1(N) - a_{3N}^2 E_2(N), \quad (1.13)$$

$$E_4(N) = \sum_{a < b < c < d} E(abcd) - a_{4N}^1 E_1(N) - a_{4N}^2 E_2(N) - a_{4N}^3 E_3(N), \quad (1.14)$$

$$E_N(N) = E(ab\dots N) - E_1(N) - \dots - E_{N-1}(N). \quad (1.15)$$

Los coeficientes de las ecuaciones (1.12)-(1.15) se pueden encontrar utilizando la fórmula (1.11). Para una estimación de la convergencia de la descomposición de muchos cuerpos de la energía de interacción, ésta se puede expresar como el cociente de las energías de m cuerpos y 2 cuerpos.

$$E_{int}(N) = E_2(N) [1 + \alpha_3(2, N) + \dots + \alpha_N(2, N)], \quad (1.16)$$

con

$$\alpha_m(2, N) = \frac{E_m(N)}{E_2(N)}. \quad (1.17)$$

2. MÉTODOS DE CÁLCULO DE LOS SISTEMAS MULTIELECTRÓNICOS

2.1. Método SCF

Este método fue inicialmente propuesto por Hartree (1928) y Fock (1930) y es frecuentemente llamado método de Hartree-Fock, se utiliza para resolver la ecuación de Schrödinger. Su desarrollo está basado en la suposición de que cada electrón se mueve en un campo autoconsistente de manera independiente a los demás electrones, los cuales de manera conjunta generan este campo con un núcleo fijo. Cada electrón está caracterizado por una función de onda u orbital $\phi_m(r)$ con m el conjunto de números cuánticos, r la coordenada espacial, describiendo el estado de un electrón. Sólo dos electrones pueden ser descritos por un mismo orbital debido a las posibles orientaciones del espín. Denotando a las funciones que representan el espín como η_α y η_β , los electrones en el orbital ϕ_m están descritos por los dos orbitales de espín

$$\phi_{m\alpha}(x) = \phi_m(r)\eta_\alpha(\sigma) \quad \phi_{m\beta}(x) = \phi_m(r)\eta_\beta(\sigma), \quad (2.1)$$

con x denotando las cuatro coordenadas del electrón incluyendo la coordenada de espín. Cuando todos los orbitales en una determinada configuración se encuentran doblemente ocupados se tiene una configuración de capa cerrada, con espín total $S = 0$, de esta manera la función de onda que satisface el principio de exclusión de Pauli para esta configuración está dada por

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left| \phi_{1\alpha} \phi_{1\beta} \dots \phi_{\frac{N}{2}\alpha} \phi_{\frac{N}{2}\beta} \right|. \quad (2.2)$$

El hamiltoniano para dos moléculas A y B que interactúan con $N_A + N_B = N$ electrones y $n_A + n_B = n$ núcleos, en la aproximación Born-Oppenheimer, queda descrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{aj}} + \sum_{i<j}^{\{N\}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a<b}^{\{n\}} \frac{e^2 Z_a Z_b}{R_{ab}}. \quad (2.3)$$

La notación $\{N\}$, $\{n\}$ significa que la suma se realiza sobre todas las parejas de N electrones y n núcleos respectivamente. El primer sumando se refiere a la energía cinética (electrones) y los siguientes a la interacción electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo respectivamente.

Se definen los operadores

$$\hat{f}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (2.4a)$$

$$g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{e^2 Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (2.4b)$$

donde el último sumando de (2.4b) es permanente, es decir, no depende de las coordenadas electrónicas. El hamiltoniano (2.3) se puede escribir como

$$\hat{H} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_{i<j} g_{ij}, \quad (2.5)$$

Lo que interesa obtener es la variación de la función de onda sujeta a una condición de normalización:

$$\delta E = \delta \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV, \quad (2.6)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad (2.6a)$$

para lo cual se propone una función

$$\Psi_o^{var} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{1\alpha}(1) & \phi_{1\alpha}(2) & \dots & \phi_{1\alpha}(N) \\ \phi_{1\beta}(1) & \phi_{1\beta}(2) & \dots & \phi_{1\beta}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{\frac{N}{2}\beta}(1) & \phi_{\frac{N}{2}\beta}(2) & \dots & \phi_{\frac{N}{2}\beta}(N) \end{vmatrix}, \quad (2.7)$$

pues de esta manera si encontramos orbitales mediante el principio variacional, obtendremos la mejor Ψ_o^{var} que puede ser construída como un determinante. Para ello se debe minimizar la energía en (2.6), con la restricción de normalidad en

(2.6a), por lo cual se utilizará el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. El valor de la energía se obtiene como

$$E^{var} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left\langle \det \left| \phi_{1\alpha} \phi_{1\beta} \dots \phi_{\frac{N}{2}\alpha} \phi_{\frac{N}{2}\beta} \right| \hat{H} \det \left| \phi_{1\alpha} \phi_{1\beta} \dots \phi_{\frac{N}{2}\alpha} \phi_{\frac{N}{2}\beta} \right| \right\rangle, \quad (2.8)$$

$$= 2 \sum_n f_n + \sum_{n,m}^{\{N/2\}} (2\alpha_{nm} - \beta_{nm}),$$

con $f_n = \langle \phi_n | \hat{f} | \phi_n \rangle$,

$$\alpha_{nm} = \langle \phi_n(i) \phi_m(j) | g_{ij} | \phi_n(i) \phi_m(j) \rangle,$$

$$\beta_{nm} = \langle \phi_n(i) \phi_m(j) | g_{ij} | \phi_n(j) \phi_m(i) \rangle.$$

Las integrales anteriores se denominan integral de Coulomb e integral de intercambio respectivamente.

$$\alpha_{nm} = \int |\phi_n(i)|^2 |\phi_m(j)|^2 g_{ij} dV_i dV_j, \quad (2.9)$$

$$\beta_{nm} = \int \phi_n^*(i) \phi_n(j) \phi_m^*(j) \phi_m(i) g_{ij} dV_i dV_j. \quad (2.10)$$

Con base en lo anterior se definen los operadores de Coulomb y de Intercambio:

$$\hat{\alpha}_m(i) \phi_n(i) = \int \phi_m^*(j) \phi_m(j) g_{ij} dV_j \phi_n(i), \quad (2.11)$$

$$\hat{\beta}_m(i) \phi_n(i) = \int \phi_m^*(j) \phi_n(j) g_{ij} dV_j \phi_m(i), \quad (2.12)$$

de este modo (2.9) y (2.10) se pueden reescribir como

$$\alpha_{nm} = \langle \phi_n | \hat{\alpha}_m | \phi_n \rangle = \langle \phi_m | \hat{\alpha}_n | \phi_m \rangle, \quad (2.13)$$

$$\beta_{nm} = \langle \phi_n | \hat{\beta}_m | \phi_n \rangle = \langle \phi_m | \hat{\beta}_n | \phi_m \rangle,$$

lo cual nos lleva a la expresión

$$E = 2 \sum_n^{N/2} \langle \phi_n | \hat{f} | \phi_n \rangle + \sum_{n,m}^{\{N/2\}} \langle \phi_n | 2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m | \phi_n \rangle. \quad (2.14)$$

El problema se reduce a encontrar el conjunto de orbitales que minimizan la energía y satisfacen la condición de normalización:

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm}, \quad (2.15)$$

con δ_{nm} la delta de Kronecker. Lo que se desea es minimizar la cantidad \mathfrak{S} definida como:

$$\mathfrak{S} = \sum_n^{N/2} \langle \phi_n | 2\hat{f} + \sum_m (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) | \phi_n \rangle - \sum_{n,m}^{\{N/2\}} \varepsilon_{n,m} \langle \phi_n | \phi_m \rangle, \quad (2.16)$$

al tomar la variación δ se obtiene:

$$\begin{aligned} \delta\mathfrak{S} = 0 = 2 \sum_n^{N/2} \langle \delta\phi_n | \hat{f} + \sum_m (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) | \phi_n \rangle - 2 \sum_{n,m}^{\{N/2\}} \varepsilon_{nm} \langle \delta\phi_n | \phi_m \rangle \\ + (\text{complejo conjugado}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

como $\delta\phi_n$ es arbitrario, de la ecuación (2.17) se deduce:

$$\left[\hat{f} + \sum_m^{N/2} (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) \right] \phi_n - \sum_m \varepsilon_{nm} \phi_m = 0, \quad n = 1, 2, \dots, N/2 \quad (2.18)$$

de esta manera se define el operador de Hartree-Fock:

$$\hat{H}^{HF} = \hat{f} + \sum_m (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m), \quad (2.19)$$

y la ecuación en eigenvalores toma la forma:

$$\hat{H}^{HF}(i)\phi_n(i) = \sum_m \varepsilon_{nm}\phi_m(i). \quad (2.20)$$

El operador (2.19) es invariante bajo cualquier transformación unitaria de los orbitales, por lo que siempre existe una transformación unitaria la cual diagonaliza la matriz hermitiana de los multiplicadores de Lagrange, $\|\varepsilon_{nm}\|$. Por lo que sin pérdida de generalidad la ecuación (2.20) puede ser reescrita como

$$\hat{H}^{HF}(i)\phi_n(i) = \varepsilon_n\phi_n(i). \quad (2.21)$$

2.2. Ecuación de Roothaan

La ecuación de Hartree-Fock representa un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales. La obtención de la solución se puede obtener por medio de un proceso autoconsistente, es decir, se escoge un conjunto inicial de orbitales que reflejen la naturaleza de un problema específico y se sustituyen en la expresión (2.20). Posteriormente se resuelve el problema de valores propios y de este modo se encuentra un nuevo conjunto de orbitales, el cual se sustituye otra vez en la misma expresión y así se repite el proceso hasta que se consiga autoconsistencia, es decir, la diferencia numérica en las energías de acuerdo a los diferentes orbitales en cada etapa iterativa (una vez que se propone un conjunto inicial de orbitales) es pequeña. En el caso de átomos, las variables en las ecuaciones de Hartree-Fock se pueden separar debido a la simetría esférica, de este modo la integración sobre los ángulos reduce el problema a las ecuaciones de Hartree-Fock para la función radial, las cuales son usualmente resueltas por un procedimiento numérico. Sin embargo, en el caso de moléculas y conjuntos de moléculas las variables no se pueden separar. En tal caso el problema se vuelve muy complejo.

Una manera de aproximar algebraicamente la ecuación de Hartree-Fock fue propuesta por Roothaan [7] e independientemente Hall [8] en 1951 quienes propusieron aproximar la función variacional como una combinación lineal de un conjunto base de orbitales χ_q y variar solamente los coeficientes c_{qn} de la expansión.

Definiendo

$$\phi_n(i) = \sum_{q=1}^{\nu} c_{qn} \chi_q(i), \quad \phi_n^*(i) = \sum_{p=1}^{\nu} c_{pn}^* \chi_p^*(i), \quad (2.22)$$

$$\phi_m(i) = \sum_{q'=1}^{\nu} c_{q'm} \chi_{q'}(i), \quad \phi_m^*(i) = \sum_{p'=1}^{\nu} c_{p'm}^* \chi_{p'}^*(i), \quad (2.23)$$

sustituyendo las expresiones anteriores en (2.21) se obtiene

$$\begin{aligned} & \sum_{q=1}^{\nu} c_{qn} \hat{f} \chi_q(i) + 2 \sum_{m=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{q,q',p'} c_{qn} c_{p'm}^* c_{q'm} \left(\int \chi_{p'}^*(j) \hat{g}_{ij} \chi_{q'}(j) dV_j \right) \chi_q(i) + \\ & - \sum_{m=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{q,q',p'} c_{qm} c_{p'm}^* c_{q'n} \left(\int \chi_p^*(j) \hat{g}_{ij} \chi_q(j) dV_j \right) \chi_q(i), \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$= \sum_q \varepsilon_n c_{qn} \chi_q(i),$$

al multiplicarlo por $\chi_p^*(i)$ e integrar se obtiene

$$\begin{aligned} & \sum_q c_{qn} f_{pq} + \sum_m \sum_{q,p',q'} \left[2c_{qm} c_{p'm}^* c_{q'm} g_{pp',qq'} - c_{qm} c_{p'm}^* c_{q'n} g_{pp',qq'} \right] \quad (2.25) \\ & = \sum_q \varepsilon_n c_{qn} \xi_{pq}, \end{aligned}$$

con

$$\begin{aligned} g_{pp',qq'} &= \int \chi_p^*(i) \chi_{p'}^*(j) \hat{g}_{ij} \chi_q(i) \chi_{q'}(j) dV_j dV_i, \quad (2.26) \\ f_{pq} &= \int \chi_p^*(i) \hat{f} \chi_q(i) dV_i, \\ \xi_{pq} &= \int \chi_p^*(i) \chi_q(i) dV_i, \end{aligned}$$

Si se define la matriz de coeficientes C como

$$C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1\frac{N}{2}} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2\frac{N}{2}} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{\nu 1} & c_{\nu 2} & \dots & c_{\nu \frac{N}{2}} \end{bmatrix}, \quad (2.27)$$

los operadores (2.11) y (2.12) se pueden expresar como las matrices

$$(\hat{\alpha}_m C_n)_{pn} = \sum_q \left[\sum_{p',q'} c_{p'm}^* g_{pp',qq'} c_{q'm} \right] c_{qn}, \quad (2.28)$$

$$(\hat{\beta}_m C_n)_{pn} = \sum_q \left[\sum_{p',q'} c_{p'm}^* g_{pp',qq'} c_{q'n} \right] c_{qm},$$

con C_n vector columna de C . De esta manera los elementos de matriz quedan representados como:

$$\alpha_{nm} = \sum_{pp'} \sum_{qq'} c_{pn}^* c_{p'm}^* g_{pp',qq'} c_{qm} c_{q'n} = C_n^* \alpha_m C_n, \quad (2.29)$$

$$\beta_{nm} = \sum_{pp'} \sum_{qq'} c_{pn}^* c_{p'm}^* g_{pp',qq'} c_{q'n} c_{qm} = C_n^* \beta_m C_n, \quad (2.30)$$

De esta manera la ecuación (2.24) se puede expresar como la ecuación de Roothaan.

$$H^{HF} C_n = \epsilon_n S C_n. \quad (2.31)$$

con S la matriz de translapse correspondiente al miembro derecho de la ecuación (2.24). El desarrollo anterior nos hace ver que en vez de resolver un sistema de ecuaciones integro-diferenciales el problema se reduce a resolver un sistema algebraico de ecuaciones con $\nu \times \frac{N}{2}$ incógnitas y $\nu \times \frac{N}{2}$ ecuaciones algebraicas.

2.3. Métodos de Cálculo de Correlación electrónica

El movimiento de cada electrón en un sistema real influye en el movimiento de los demás electrones, pues recordemos que la interacción entre los electrones es del tipo Coulomb $\left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right)$. El modelo Hartree-Fock es un modelo no correlacionado ya que no toma en cuenta la repulsión instantánea introducida por el término $\frac{1}{r_{ij}}$ en el Hamiltoniano. Con este modelo de partícula independiente hemos despreciado la singularidad que aparece cuando r_i tiende a r_j , es decir, hemos ignorado el hoyo de Coulomb que rodea a cada electrón. Los efectos de correlación electrónica se toman en cuenta parcialmente en el método SCF debido al principio de exclusión de Pauli que nos dice que un estado cuántico no puede ser ocupado por más de un electrón (hoyo de Fermi). Sin embargo tal correlación existe solamente para electrones con el mismo espín pues la antisimetrización de la función de onda no impone restricción alguna sobre los electrones con espín opuesto.

Con el fin de cuantificar el error debido a la correlación electrónica se utiliza la siguiente definición debida a Löwdin [9] para la *energía de correlación electrónica no relativista*:

La energía de correlación de un determinado estado del hamiltoniano es la diferencia entre el valor exacto de este hamiltoniano para ese estado y el valor obtenido en la aproximación de Hartree-Fock.

$$E^{corr} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle^{exacto} - \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle - E_{rel} - E_{no-adiab.} \quad (2.32)$$

Con E_{rel} la energía relativista, $E_{no-adiab.}$ la energía no adiabática. Existen distintos enfoques para la evaluación de los efectos de correlación electrónica, ver el libro [10], secciones 8.10, 8.11, y [11].

2.3.1. Introduciendo r_{12} en la función de onda.

El primero en utilizar esta mejora en el estudio de átomos de Helio fue Hylleras (1929) al usar coordenadas elípticas

$$s = r_1 + r_2, \quad t = r_2 - r_1, \quad u = r_{12}, \quad (2.33)$$

y usar una función de onda aproximada para S estados del átomo de la forma

$$\Psi = M e^{-\frac{k s}{2}} \sum_{l,m,n} C_{l,m,n} k^{(l+m+n)} s^l t^m u^n \Theta(s_1, s_2), \quad (2.34)$$

con k un factor de escala a ser determinado mediante el uso del teorema variacional l, m, n enteros positivos. La función de espín $\Theta(s_1, s_2)$ es la combinación antisimétrica de η_α y η_β para singuletes y la combinación simétrica para tripletes. Con el fin de respetar el principio de exclusión de Pauli. m debe ser par para que se obtenga una función simétrica en las coordenadas espaciales para singuletes e impar para dar una función antisimétrica en coordenadas espaciales.

Asimismo, James y Coolidge (1933) incluyen el factor r_{12} en la función de onda de la molécula del hidrógeno. Ellos trabajaron en términos de r_{12} y las coordenadas esféricas

$$\zeta = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad (2.35)$$

con r_a, r_b medidos desde el núcleo a y b mientras que R es la distancia internuclear. La forma de la función de onda utilizada fue

$$\Psi = M e^{-k(\zeta_1 + \zeta_2)} \sum_{l,m,n,p,q} C_{lmnpq} \left(\xi_1^l \eta_1^m \xi_2^n \eta_2^p r_{12}^q \pm \xi_1^n \eta_1^p \xi_2^l \eta_2^m r_{12}^q \right) \Theta(s_1, s_2). \quad (2.36)$$

con k un factor de escala.

2.3.2. Superposición de configuraciones electrónicas (CI)

A partir de un cálculo autoconsistente (SCF) con una base $\{\phi\}$, conjunto completo de funciones de onda de un electrón, se generan orbitales moleculares $\{\psi\}$ ocupados

y desocupados (o virtuales), con los que se construyen funciones $\Phi(K)$ para distintas configuraciones electrónicas, i.e colocando electrones en los orbitales virtuales. Las configuraciones $\Phi(K)$ se clasifican como excitaciones sencillas, dobles, triples, de acuerdo al número de electrones que se desplacen desde los orbitales ocupados a los virtuales. La función de onda del sistema Ψ_{CI} se escribe como una combinación lineal de las configuraciones

$$\Psi_{CI} = A_0\Phi(0) + \sum_{k \neq 0} A_k\Phi(K), \quad (2.37)$$

con $\Phi(0)$, la función de HF. Los coeficientes A_k , $k = 0, 1 \dots$ se determinan aplicando el principio variacional a la minimización de la energía (ver (2.6) y (2.6a)):

$$\delta \int \Psi^*(\hat{H} - E)\Psi dV = 0. \quad (2.38)$$

La ecuación (2.38) representa un conjunto infinito de ecuaciones lineales para los coeficientes A_k y la energía E .

$$\sum_i A_i \left[\langle \Phi(K) | \hat{H} | \Phi(K') \rangle - E\delta_{KK'} \right] = 0, \quad K = 0, 1, \dots \quad (2.39)$$

Se puede escoger un conjunto base arbitrario, en particular, funciones atómicas de Slater o de otro tipo. Las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan son frecuentemente utilizadas como el conjunto $\{\Phi(K)\}$. Las evaluaciones numéricas involucran bases finitas debido a que la expansión en configuraciones converge, en consecuencia los cálculos numéricos son más precisos conforme el número de configuraciones aumenta. Así la cantidad de configuraciones puede resultar extremadamente grande, por lo que no es común utilizar el método completo (o amplio, *full CI*), sino sólo algunas configuraciones sencillas tales como (CIS), sencillas y dobles (CISD).

2.3.3. Orbitales diferentes para espines diferentes.

La antisimetría de la función de onda en el Método de Hartree-Fock da lugar, dentro de la aproximación de una partícula, a la correlación entre electrones que poseen la misma orientación en cuanto a su espín: electrones con el mismo espín no pueden ser colocados en el mismo orbital. De manera similar con el fin de introducir correlación entre electrones cuyos espines están orientados de manera antiparalela, éstos deberían ser colocados en orbitales diferentes. Este tipo de enfoque fue utilizado por Hylleraas (1928,1929) y Eckart (1930) en cálculos del

estado base del helio. Las ecuaciones de Hartree-Fock para estados moleculares descritas por un simple determinante pero con diferentes orbitales para electrones con diferentes orientaciones del espín fueron obtenidas por Pople y Nesbet [12] y Berthier [13]. Este método es conocido como Método de Hartree-Fock irrestricto (Método UHF).

Existen en adición a los anteriores, métodos tales como el acoplamiento de cúmulos, métodos funcionales de densidad y métodos basados en teoría de perturbaciones. A continuación se discutirá en mayor detalle el método de Møller-Plesset basado en la teoría de perturbaciones, pues los cálculos realizados en este trabajo se basan en esta aproximación para considerar la correlación electrónica.

2.3.4. Método de Perturbaciones. Formalismo Rayleigh-Schrödinger.

Una de las razones por las cuales se utilizan técnicas perturbativas es porque estos métodos son (en la versión Møller-Plesset) “consistentes en talla” [14]. Esto significa que la energía de correlación que proporcionan crece linealmente con el número de partículas, lo cual no ocurre con muchos métodos variacionales como son los de interacción de configuraciones [15]. El método se muestra a continuación. Se desea resolver la ecuación:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.40)$$

con \hat{H} definido como

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + V, \quad (2.41)$$

donde V es una perturbación al hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$, del cual se conocen sus eigenfunciones, es decir

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}.$$

Se utilizará el método de proyectores (ver [1], apéndice II) para lo cual se define el vector $|\eta\rangle$ que pertenece a un espacio de Hilbert de dimensión infinita y que cumple con la condición de normalización

$$\langle \eta | \eta \rangle = 1 \quad (2.42)$$

El proyector \hat{P}_η actúa sobre cualquier función φ de la siguiente manera:

$$\hat{P}_\eta | \varphi \rangle = | \eta \rangle \langle \eta | \varphi \rangle, \quad (2.43)$$

por lo que el operador ortogonal a \hat{P}_η , $\hat{\sigma}_\eta$ se define como

$$\hat{\sigma}_\eta = \hat{1} - \hat{P}_\eta. \quad (2.44)$$

con $\hat{1}$ el operador identidad.

La eigenfunción correspondiente a (2.40) se puede escribir como

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + |\xi\rangle, \quad (2.45)$$

con la condición

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \xi \rangle = 0, \quad (2.46)$$

de la ecuación (2.46) se obtiene la condición de normalización intermedia

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = 1. \quad (2.47)$$

Definiendo $P_0 \equiv \hat{P}_{|\Psi_n^{(0)}\rangle}$ y $Q_0 \equiv \hat{\sigma}_{|\Psi_n^{(0)}\rangle}$, al hacer actuar P_0 sobre (2.45) y considerando (2.46) se obtiene

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + Q_0 |\Psi_n\rangle, \quad (2.48)$$

al aplicar el operador $\Omega - \hat{H}^{(0)}$ con Ω constante sobre $|\Psi_n\rangle$ se obtiene

$$(\Omega - \hat{H}^{(0)}) |\Psi_n\rangle = (\Omega - E_n + V) |\Psi_n\rangle. \quad (2.49)$$

Al multiplicar (2.49) por el operador inverso $(\Omega - \hat{H}^{(0)})^{-1}$ y sustituir en (2.48) se obtiene

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + Q_0 (\Omega - \hat{H}^{(0)})^{-1} (\Omega - E_n + V) |\Psi_n\rangle. \quad (2.50)$$

Con el fin de facilitar notación se define el operador resolvente como

$$\hat{R}_0(\Omega) = Q_0 (\Omega - \hat{H}^{(0)})^{-1} = (\Omega - \hat{H}^{(0)})^{-1} Q_0, \quad (2.51)$$

al aproximar la función de onda $|\Psi_n\rangle$ mediante $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ la ecuación (2.50) toma la forma

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \hat{R}_0(\Omega) (\Omega - E_n + V) \right\}^k |\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (2.52)$$

la importancia de la ecuación (2.52) radica en el hecho de que conforme el subíndice k recorre los números naturales se obtiene una corrección $|\Psi_n^{(k)}\rangle$ para $|\Psi_n\rangle$ en términos de la eigenfunción $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ del hamiltoniano conocido $\hat{H}^{(0)}$. En el formalismo de Rayleigh-Schrödinger se hace $\Omega = E_n^{(0)}$; con base en lo anterior el operador resolvente \hat{R}_0 toma la forma

$$\hat{R}_0(E_n^{(0)}) = \sum_{m \neq n} \frac{|\Psi_m^{(0)}\rangle \langle \Psi_m^{(0)}|}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.53)$$

Al multiplicar la ecuación (2.40) por $\Psi_n^{(0)*}$ e integrar, considerando la condición de normalización intermedia (2.47) se obtiene

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_n \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n \rangle = E_n \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle, \quad (2.54a)$$

$$E_n - E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n \rangle, \quad (2.54b)$$

al sustituir $|\Psi_n\rangle$ de acuerdo a (2.52), en la expresión (2.54b) se obtiene

$$E_n - E_n^{(0)} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle \Psi_n^{(0)} | V \{ \hat{R}_0(E_n^{(0)})(E_n^{(0)} - E_n + V) \}^k | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (2.55)$$

la expresión (2.55) representa la corrección para la energía, conforme el subíndice k recorre los naturales se obtiene la $k + 1$ -ésima corrección $E_n^{(k+1)}$ para la energía E_n .

La corrección a primer orden para la función de onda $|\Psi_n\rangle$ utilizando la expresión (2.53), al considerar la ortogonalidad de las eigenfunciones de $\hat{H}^{(0)}$, está dada por

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \quad (2.56)$$

las correcciones de orden mayor se pueden obtener por medio de (2.52) y (2.53) para obtener fórmulas análogas a (2.56).

En lo que respecta a la energía, la aproximación a cuarto orden queda descrita al desarrollar la expresión (2.55) desde $k = 0$ hasta $k = 3$

$$\begin{aligned}
E_n - E_n^{(0)} &= \sum_{k=0}^3 \langle \Psi_n^{(0)} | V \{ \hat{R}_0(E_n^{(0)})(E_n^{(0)} - E_n + V) \}^k | \Psi_n^{(0)} \rangle = \quad (2.57) \\
&= E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + E_n^{(3)} + E_n^{(4)}
\end{aligned}$$

efectuando el álgebra necesaria se obtiene considerando $\tilde{V} = V - E_n^{(1)}$

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned}
E_n^{(2)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | V \{ \hat{R}_0(E_n^{(0)})(E_n^{(0)} - E_n + V) \}^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.59) \\
&= \langle \Psi_n^{(0)} | V \hat{R}_0 V | \Psi_n^{(0)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_m^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_n^{(3)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | V \{ \hat{R}_0(E_n^{(0)})(E_n^{(0)} - E_n + V) \}^2 | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.60) \\
&= \langle \Psi_n^{(0)} | V \hat{R}_0(E_n^{(0)} - E_n + V) \hat{R}_0 V | \Psi_n^{(0)} \rangle \\
&= \sum_{m,l} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_l^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \tilde{V} | \Psi_l^{(0)} \rangle \langle \Psi_l^{(0)} | V | \Psi_m^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_n^{(4)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | V \{ \hat{R}_0(E_n^{(0)})(E_n^{(0)} - E_n + V) \}^3 | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.61) \\
&= \langle \Psi_n^{(0)} | V \hat{R}_0(E_n^{(0)} - E_n + V) \hat{R}_0(E_n^{(0)} - E_n + V) \hat{R}_0 V | \Psi_n^{(0)} \rangle \\
&= \sum_{k,m,l \neq n} \frac{V_{nk} \tilde{V}_{km} \tilde{V}_{ml} V_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})},
\end{aligned}$$

con V_{ij}, \tilde{V}_{ij} , en la ecuación (2.61) definidos como:

$$\begin{aligned}
V_{ij} &= \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_j^{(0)} \rangle \quad (2.62) \\
\tilde{V}_{ij} &= \langle \Psi_i^{(0)} | \tilde{V} | \Psi_j^{(0)} \rangle,
\end{aligned}$$

de este modo podemos escribir las correcciones para la energía en términos de las correcciones de la función de onda:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (2.63)$$

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle, \quad (2.64)$$

$$E_n^{(3)} = \langle \Psi_n^{(1)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \Psi_n^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle, \quad (2.65)$$

$$E_n^{(4)} = \langle \Psi_n^{(2)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(2)} \langle \Psi_n^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle + \quad (2.66)$$

$$- E_n^{(1)} \langle \Psi_n^{(2)} | \Psi_n^{(1)} \rangle,$$

por lo que si conocemos cuál es la corrección de orden k para la función de onda, podremos conocer la corrección de orden $2k + 1$ para la energía. De las ecuaciones (2.65) y (2.66) se observa que el número de términos de normalización aumenta y la manera más simple de calcularlos es usando la técnica desarrollada por Brueckner [16]. Es esta normalización la que es responsable del mal comportamiento de consistencia de talla [14] si se omite en las ecuaciones (2.65) y (2.66).

2.3.5. Método de Møller-Plesset

En este método, el hamiltoniano no perturbado $\hat{H}^{(0)}$ está representado como

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{UHF}, \quad (2.67)$$

la eigenfunción correspondiente al hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$ es

$$\Psi_0^{UHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\phi_{1\alpha} \phi_{1\beta} \dots \phi_{\frac{N}{2}\beta}|, \quad (2.68)$$

mientras que la expresión para \hat{h}_i^{UHF} queda descrita por

$$\hat{h}_i^{UHF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \sum_{m=1}^N [\alpha_m(i) - \beta_m(i)], \quad (2.69)$$

y la expresión para la energía es

$$E_0^{UHF} = \sum_{n=1}^N f_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m}^{\{N\}} (2\alpha_{nm} - \beta_{nm}), \quad (2.70)$$

Al aplicar el operador (2.69) sobre (2.68) se obtiene

$$\left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{UHF} \right) \Psi_0^{UHF} = \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{UHF} \right) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P} \phi_{1\alpha} \phi_{2\beta} \dots \phi_{N\beta} \quad (2.71)$$

con \hat{P} el operador de permutación. Utilizando el hecho de que (2.69) permuta con \hat{P} , la expresión (2.71) puede ser reescrita como

$$\left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{UHF} \right) \Psi_0^{UHF} = \left(\sum_i \varepsilon_i^{UHF} \right) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P} \phi_{1\alpha} \phi_{2\beta} \dots \phi_{N\beta} \quad (2.72)$$

con ε_i definido como

$$\varepsilon_i^{UHF} = \langle \phi_n(i) | \hat{h}_i | \phi_n(i) \rangle = f_n + \sum_m (2\alpha_{nm} - \beta_{nm}). \quad (2.73)$$

La perturbación queda descrita en el método de Møller-Plesset

$$\hat{V}^{MP} = \hat{H} - \sum \hat{h}^{UHF} = \sum_{i < j}^{\{N\}} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\hat{\alpha}_m(i) - \hat{\beta}_m(i)]. \quad (2.74)$$

De esta manera utilizando las expresiones (2.63-2.66) se pueden calcular las correcciones de la energía hasta de cuarto orden. Puesto que la aproximación de la función de onda a orden cero es la función que se obtuvo del cálculo SCF, $\Psi_0^{(0)} = \Psi_0^{UHF}$, a primer orden obtenemos

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V}^{MP} | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle - \langle \Psi_0^{(0)} | \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{UHF} | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= E_0^{UHF} - \sum_{n=1}^N \varepsilon_n^{UHF}, \end{aligned} \quad (2.75)$$

mientras que a segundo orden se obtiene

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|V_{s0}|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (2.76)$$

con V_{s0} definido como

$$V_{s0} = \langle \Psi^0(K_s) | \hat{H} - \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{UHF} | \Psi^0(K_0) \rangle \quad (2.77)$$

con $K_0 : \phi_{1\alpha}\phi_{1\beta}\dots\phi_{\frac{N}{2}\beta}$. Así como para el método CI, las funciones $\Psi^0(K_s)$ se construyen desplazando electrones de los orbitales ocupados a los virtuales. El uso del método perturbativo a segundo orden se llama MP2. Se encuentra que los elementos del numerador en (2.76) se anulan para todas las excitaciones, excepto para las dobles. Puesto que la corrección a primer orden determina también la corrección a tercer orden en la energía, $E_0^{(3)}$ se calcula con dobles excitaciones, y se denomina MP3, para realizar la corrección a cuarto orden, MP4, se requieren excitaciones sencillas, dobles, triples y cuádruples, con el consecuente aumento del costo computacional. Los órdenes mayores se obtienen de (2.64-2.66)

$$E_0^{(3)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V}^{MP} | \Psi_0^{(2)} \rangle \quad (2.78)$$

$$E_0^{(4)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V}^{MP} | \Psi_0^{(3)} \rangle \quad (2.79)$$

con $\Psi_0^{(1)}, \Psi_0^{(2)}$ las correcciones a la función de onda de primer y segundo orden respectivamente.

Cabe mencionar que una fuente de error puede ser el debido a la truncación del conjunto base utilizado así como a la teoría de perturbaciones misma. La geometría de equilibrio y el estado base quedan suficientemente bien predichos aún por MP2 (teoría de perturbaciones de segundo orden). Desafortunadamente MP2 no es preciso para distancias grandes, pues predice energías de interacción de dos cuerpos repulsivas así como para estados excitados.

3. CÁLCULOS DE LA SUPERFICIE POTENCIAL DE Li_3 Y ENERGÍAS DE INTERACCIÓN DE DOS Y TRES CUERPOS.

3.1. Energías de interacción por los métodos Hartree-Fock Irrestricto y Møller-Plesset (teoría de perturbaciones).

Los cálculos que se muestran a continuación fueron obtenidos usando el paquete de cómputo GAUSSIAN-94. En los cálculos para el método Hartree-Fock irrestricto (UHF) se utilizó el conjunto base $[6 - 311 + G(3df)]$, con una función difusa p , tres funciones $5d$ y una función $5f$. Este conjunto base, de acuerdo a [12] proporciona resultados que no difieren de manera significativa al hacer la base mas grande. Los cálculos para la correlación electrónica se obtuvieron por el método de Møller-Plesset, (nivel MP4, teoría de perturbaciones de cuarto orden). En la tabla 3.1 y figura 3.1, se presenta la energía de interacción en el cúmulo diatómico, Li_2 , para diferentes distancias r entre los 2 núcleos, calculado en las tres aproximaciones: UHF, MP2 y MP4. La distancia de equilibrio se localiza en 2.72 Å para MP4, mientras que la distancia de equilibrio se encuentra en 2.8 Å para HF y MP2, el anterior corrimiento debido a la correlación electrónica que se aprecia en mayor detalle en MP4. La precisión MP4, con respecto a los otras dos aproximaciones es evidente para predecir la energía de equilibrio, obteniéndose el valor de -0.03509 u.a.. Asimismo, en la figura 3.1 se visualiza una correcta predicción de la distancia de equilibrio para las tres aproximaciones, no siendo así para la energía de equilibrio que queda mejor definida en el nivel MP4.

Las configuraciones para los cúmulos triatómicos en este estudio fueron de triángulo isósceles (C_{2v}), esta configuración posee dos lados y dos ángulos iguales. La longitud de los 2 lados iguales se denota por r , y el ángulo formado entre estos dos lados iguales es el que se muestra en las tablas. En la tabla 3.2 se muestra la energía de interacción en el cúmulo de Li_3 , los ángulos escogidos fueron 45, 60, 90 y 120 grados. De la tabla se observa un valor mínimo de la energía para la

configuración correspondiente al triángulo equilátero para una distancia de 2.92 Å con un valor mínimo de la energía de -0.04898 u.a.. Nótese que la distancia para la cual la energía es más negativa, para todos los ángulos, queda bien predicha por las tres aproximaciones mientras que la aproximación es más precisa en el nivel MP4, pues recordemos que en este orden se toman en cuenta excitaciones de orden mayor que en MP2.

Tabla 3.1. Energías de interacción en el cúmulo diatómico de litio Li_2 , u.a.

$r[\text{Å}]$	UHF	MP2	MP4	$E_{\text{corr}}=E(\text{MP4})-E(\text{UHF})$
1.8	0.04458	0.02137	0.01052	-0.03406
1.9	0.03215	0.00925	-0.00119	-0.03334
2.0	0.02195	-0.00065	-0.01071	-0.03266
2.1	0.01377	-0.00852	-0.01823	-0.03200
2.2	0.00735	-0.01464	-0.02404	-0.03139
2.3	0.00246	-0.01925	-0.02836	-0.03082
2.4	-0.00115	-0.02258	-0.03144	-0.03029
2.5	-0.00366	-0.02485	-0.03347	-0.02981
2.7	-0.00609	-0.02685	-0.03507	-0.02898
2.8	-0.00631	-0.02689	-0.03495	-0.02864
2.9	-0.00599	-0.02641	-0.03433	-0.02834
3.0	-0.00524	-0.02553	-0.03334	-0.02810
3.1	-0.00414	-0.02433	-0.03204	-0.02790
3.2	-0.00275	-0.02287	-0.03052	-0.02777
3.3	-0.00115	-0.02121	-0.02881	-0.02766
3.4	0.00064	-0.01940	-0.02698	-0.02762
3.5	0.00257	-0.01747	-0.02506	-0.02763
3.6	0.00460	-0.01547	-0.02308	-0.02768
3.7	0.00671	-0.01341	-0.02108	-0.02779
3.8	0.00887	-0.01133	-0.01907	-0.02794
3.9	0.01106	-0.00924	-0.01709	-0.02815
4.0	0.01328	-0.00716	-0.01514	-0.02842
4.1	0.01549	-0.00510	-0.01323	-0.02872
4.2	0.01770	-0.00308	-0.01139	-0.02909
4.3	0.01989	-0.00110	-0.00962	-0.02951
4.4	0.02206	0.00083	-0.00793	-0.02999

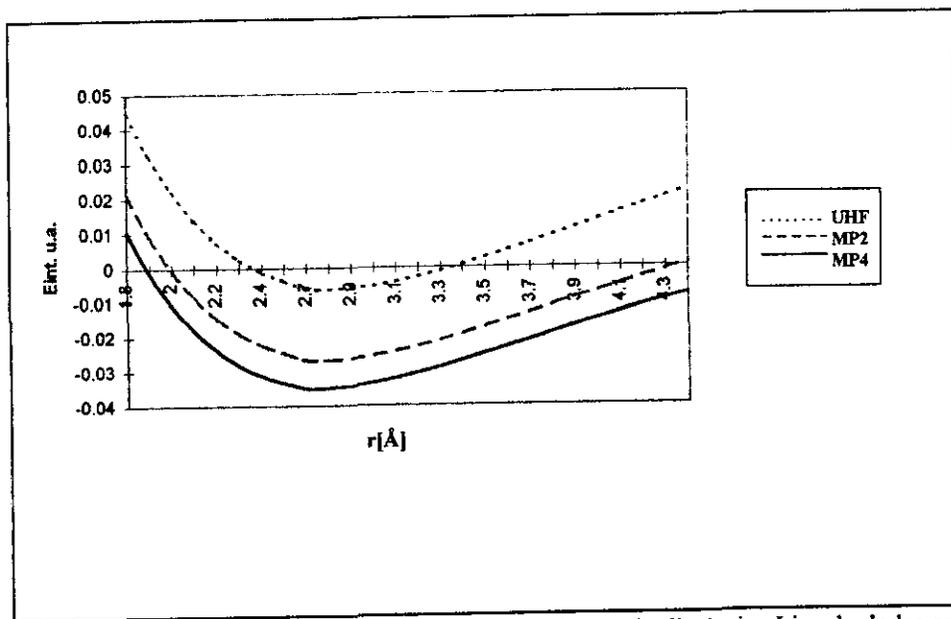


Figura 3.1 Curvas de la energía de interacción en el cúmulo diatómico Li_2 calculadas en las tres aproximaciones.

Tabla 3.2. Energía de interacción en el cúmulo triatómico de Li₃, u. a.

	r[Å]	UHF	MP2	MP4	Ecorr	
45 grados	2.5	0.02132	-0.00316	-0.01541	-0.03673	
	2.7	0.00216	-0.02098	-0.03252	-0.03468	
	2.9	-0.00950	-0.03141	-0.04238	-0.03288	
	3.1	-0.01580	-0.03666	-0.04713	-0.03133	
	3.3	-0.01850	-0.03836	-0.04841	-0.02991	
	3.5	-0.01860	-0.03769	-0.04737	-0.02877	
	3.7	-0.01700	-0.03546	-0.04483	-0.02783	
	3.9	-0.01430	-0.03228	-0.04139	-0.02709	
	4.1	-0.01080	-0.02856	-0.03747	-0.02667	
	4.3	-0.00690	-0.02459	-0.03336	-0.02646	
	4.5	-0.00280	-0.02059	-0.02927	-0.02647	
	60 grados	1.8	0.13877	0.04839	0.09685	-0.04192
2		0.07337	0.04836	0.03427	-0.03910	
2.2		0.03168	0.00702	-0.00611	-0.03779	
2.4		0.00658	-0.01771	-0.03014	-0.03672	
2.6		-0.00730	-0.03108	-0.04294	-0.03564	
2.8		-0.01380	-0.03691	-0.04829	-0.03449	
2.92		-0.01510	-0.03785	-0.04898	-0.03388	
3		-0.01530	-0.03506	-0.04873	-0.03343	
3.2		-0.01360	-0.03542	-0.04606	-0.03246	
3.4		-0.00990	-0.03114	-0.04150	-0.03160	
3.6		-0.00500	-0.02576	-0.03591	-0.03091	
3.8		0.00048	-0.01989	-0.02990	-0.03038	
4	0.00627	-0.01395	-0.02391	-0.03018		
90 grados	1.8	0.06953	0.05587	0.04745	-0.02208	
	2	0.02729	0.01212	0.00329	-0.02400	
	2.25	-0.00301	-0.01927	-0.02825	-0.02524	
	2.5	-0.01694	-0.03374	-0.04271	-0.02577	
	2.72	-0.02074	-0.03789	-0.04685	-0.02610	
	2.8	-0.02079	-0.03807	-0.04705	-0.02626	
	3	-0.01874	-0.03651	-0.04558	-0.02684	
	3.4	-0.01123	-0.02817	-0.03689	-0.02566	
	3.5	-0.01006	-0.02527	-0.03336	-0.02330	
	120 grados	1.8	0.06941	0.05682	0.04917	-0.02024
		2	0.03179	0.01748	0.00920	-0.02259
		2.2	0.00805	-0.00760	-0.01629	-0.02434
2.25		0.00379	-0.01214	-0.02091	-0.02470	
2.4		-0.00580	-0.02250	-0.03145	-0.02565	
2.5		-0.01000	-0.02710	-0.03616	-0.02616	
2.6		-0.01270	-0.03026	-0.03940	-0.02670	
2.72		-0.01450	-0.03252	-0.04175	-0.02725	
2.8		-0.01500	-0.03761	-0.04255	-0.02755	
3		-0.01440	-0.03323	-0.03323	-0.01883	

Con el fin de analizar la situación anteriormente mencionada a continuación se muestran las contribuciones para distintos órdenes mediante el método de Møller-Plesset (teoría de perturbaciones) para las distancias de equilibrio (en kcal/mol), considerando $\varepsilon_{MP}^{(n)}$ como la contribución a la energía de orden n en este método. En la tabla 3.3:

$$\Delta E_b^{corr} = \varepsilon_{MP}^{(2)} + \varepsilon_{MP}^{(3)} + \varepsilon_{MP}^{(4)}, \quad (3.1)$$

$$E_b^{MP4} = E_b^{UHF} + \Delta E_b^{corr}. \quad (3.2)$$

Tabla 3.3. Contribuciones a la energía para distintos órdenes mediante el método de Møller-Plesset (teoría de perturbaciones), en kcal/mol.

	E_b^{UHF}	$\varepsilon_{MP}^{(2)}$	$\varepsilon_{MP}^{(3)}$	$\varepsilon_{MP}^{(4)}$	ΔE_b^{corr}	E_b^{MP4}	$E_b^{experimento}$
Li_2	3.9	13.0	3.5	1.6	18.1	22.0	24.66 [2]
Li_3	9.5	14.3	4.4	2.6	21.3	30.8	

La relación (3.1) nos muestra las contribuciones energéticas debidas al método Moller-Plesset para distintos órdenes. La relación (3.2) es simplemente la suma de la energía obtenida por el método de Hartree-Fock irrestricto y las contribuciones de distintos órdenes por el método de Møller-Plesset, para dar lugar finalmente a la energía total utilizando el cuarto orden de MP (MP4). Como se puede observar en la tabla 3.3, el valor E_b en Li_2 obtenido por el método MP4 es 22 kcal/mol, menor que el valor obtenido experimentalmente. La mayor contribución para la expresión (3.1) proviene de MP2 tanto para la energía del cúmulo diatómico como para la energía del cúmulo triatómico en su configuración mas estable, siendo aproximadamente el 50% de E_b^{MP4} . Existe una importante contribución de la energía de correlación electrónica para la energía de amarre como se aprecia en el cociente $\Delta E_b^{corr}/E_b^{UHF}$, que para Li_2 es 4.6 mientras que para Li_3 es 2.24. Cabe mencionar que la energía E_b^{UHF} incluye una parte de la energía de correlación electrónica. Como se puede notar de las tablas 3.1 y 3.2, la dependencia de la distancia con respecto a E_b^{corr} no es fuerte pues para Li_2 , en el intervalo 1.8-4.0 Å, E_b^{corr} disminuye tan solo en un 17%. Para Li_3 , en el intervalo 2.2-4.0 Å, la disminución es tan sólo del 20%.

3.2. Cálculos de la energía de dos y tres cuerpos

De acuerdo a las fórmulas desarrolladas en la sección 1.2, se obtuvieron valores de la energía, de dos y tres cuerpos, a diversas distancias. La energía de interacción de dos cuerpos fue calculada de acuerdo a (1.5). Para los cúmulos diatómicos, la energía de los monómeros se calculó usando el conjunto base del cúmulo diatómico. Para un tratamiento riguroso de la energía de dos y tres cuerpos en el cúmulo triatómico se tienen que calcular las energías en la base del cúmulo triatómico, pero se considera que el procedimiento introducirá tan sólo un ligero sesgo en la no-aditividad de tres cuerpos, pues cabe mencionar que para el tamaño del conjunto base aquí utilizado el error debido a la superposición del conjunto base (BSSE) es muy pequeño. La energía total de interacción del cúmulo triatómico fue calculada con los monómeros en la base de este, los cálculos se obtuvieron en un conjunto de geometrías de triángulo isósceles (C_{2v}). La longitud r (que corresponde a los 2 lados de igual longitud) se escogió para cada ángulo tratando que los tres lados del triángulo no excedieran 4.5 Å, debido a la convergencia del método para distancias grandes. Los ángulos utilizados, que corresponden a los vértices donde se unen los dos lados iguales, fueron 45, 60, 90 y 120 grados. La energía de tres cuerpos se calculó de acuerdo a (1.8).

En la tabla 3.4 se muestran las energías de interacción de 2 y 3 cuerpos en el cúmulo de Li_3 , calculadas al nivel MP4, que proporciona la mejor aproximación a la energía de los métodos aquí usados. Como se puede observar la energía de no aditividad del cúmulo triatómico, que en este caso es igual a la energía de tres cuerpos $E_3(3)$, tiene signo positivo para todos los ángulos. Esto significa una mayor negatividad de la energía de dos cuerpos $E_2(3)$ con respecto a la energía de interacción E_{int} . Como ya se mencionó anteriormente la configuración más estable se halla en 60°. La figura 3.2 muestra gráficamente las energías de 2 y 3 cuerpos en el cúmulo equilátero, en este gráfico se nota que el valor mínimo para la energía de interacción ocurre alrededor de 2.92 Å, para esta distancia la energía de dos cuerpos tiene un valor de aproximadamente -0.1 u.a.. Conforme aumenta la distancia el cociente $E_3(3)/E_2(3)$ se va haciendo más pequeño, comportamiento que se da para todos los ángulos, lo que indica una dominación de la energía de dos cuerpos debido a la existencia de un mínimo con respecto a la de tres cuerpos que en este caso por tratarse de un sistema de tres átomos representa la no-aditividad. Se puede concluir que la energía de dos cuerpos representa el factor principal para lograr la estabilización.

Tabla 3.4. Energías de interacción de 2 y 3 cuerpos en el cúmulo triatómico de litio Li_3 , (simetría C_{2v}) en el nivel MP4, u.a.

	$r[\text{Å}]$	E_{int}	$E_2(3)$	$E_3(3)$	
45 grados	2.5	-0.01541	-0.06919	0.05378	
	2.7	-0.03252	-0.086350	0.05383	
	2.9	-0.04238	-0.09367	0.05129	
	3.1	-0.04713	-0.09472	0.04759	
	3.3	-0.04841	-0.09138	0.04297	
	3.5	-0.04737	-0.08517	0.03780	
	3.7	-0.04483	-0.07697	0.03214	
	3.9	-0.04139	-0.06774	0.02635	
	4.1	-0.03747	-0.05792	0.02045	
	4.3	-0.03336	-0.04823	0.01487	
	4.5	-0.02927	-0.03888	0.00961	
60 grados	1.8	0.09685	0.03156	0.06529	
	2.0	0.03427	-0.03213	0.06640	
	2.2	-0.00611	-0.07212	0.06601	
	2.4	-0.03014	-0.09432	0.06418	
	2.6	-0.04294	-0.10389	0.06096	
	2.8	-0.04829	-0.10485	0.05656	
	3	-0.04873	-0.10002	0.05129	
	3.2	-0.04606	-0.09252	0.04646	
	3.4	-0.04150	-0.08094	0.03944	
	3.6	-0.03591	-0.06924	0.03333	
	3.8	-0.02990	-0.05721	0.02731	
4	-0.02391	-0.04542	0.02160		
90 grados	1.8	0.04745	-0.01299	0.06044	
	2	0.00329	-0.05619	0.05948	
	2.25	-0.02825	-0.08348	0.05523	
	2.5	-0.04271	-0.09137	0.04866	
	2.72	-0.04685	-0.08820	0.04135	
	2.8	-0.04705	-0.08573	0.03868	
	3	-0.04558	-0.07728	0.03170	
	3.4	-0.03689	-0.05591	0.01902	
	3.5	-0.03336	-0.05032	0.01696	
	120 grados	1.8	0.04917	-0.01071	0.05990
		2	0.00920	-0.04721	0.05640
2.2		-0.01629	-0.07391	0.05760	
2.25		-0.02091	-0.06973	0.04880	
2.4		-0.03145	-0.07498	0.04350	
2.5		-0.03616	-0.07601	0.03990	
2.6		-0.03940	-0.07557	0.03620	
2.72		-0.04175	-0.07338	0.03170	
2.8		-0.04255	-0.07127	0.02880	
3		-0.03323	-0.06441	0.02190	

* Cuando el ángulo vale 60° la simetría se cambia de C_{2v} a C_{3v} .

Con el fin de analizar la energía de interacción de dos y tres cuerpos en la configuración de equilibrio se incluye la tabla 3.5:

Tabla 3.5. Energías de interacción de dos y tres cuerpos para la configuración estable de Li_3 , u.a. ($r = 2.92 \text{ \AA}$ $\theta = 60^\circ$). Ver sección 1.1 para la definición de los cálculos.

	$E(3)$	$E_{\text{int}}(3)$	$E_2(3)$	$E_3(3)$	$ E_3(3)/E_2(3) $
UHF	-22.31122	-0.01510	-0.01761	0.00251	0.142
MP2	-22.33397	-0.037857	-0.07878	0.04092	0.519
MP4	-22.34510	-0.04898	-0.10248	0.05350	0.522

Como se puede notar, la interacción de 2 cuerpos es grande y estabilizadora mientras que la energía de interacción de 3 cuerpos es desestabilizadora. Como resultado tenemos un incremento en las distancias de equilibrio al pasar de Li_2 a Li_3 , pues la energía repulsiva de tres cuerpos disminuye de manera más aguda que la energía atractiva de dos cuerpos, conforme se incrementa la distancia interatómica. De acuerdo a los datos presentados en la tabla 3.5, una consideración más precisa de la correlación electrónica por medio del método MP, en los órdenes 2 y 4 (MP2, MP4), trae consigo un mayor incremento de la energía $E_2(3)$ y $E_3(3)$, especialmente $E_2(3)$, pues al pasar de UHF a MP2 y MP4 $E_2(3)$ aumentó -0.06 y -0.08 u.a. respectivamente, mientras que $E_3(3)$ aumentó 0.04 y 0.05 u.a. respectivamente, asimismo, en MP4 y MP2 la no-aditividad $E_3(3)$, aumentó en mayor proporción con respecto a la energía de dos cuerpos $E_2(3)$:

$$E_2^{MP4}(3)/E_2^{UHF}(3) = 5.8, \quad E_3^{MP4}(3)/E_3^{UHF}(3) = 21.3 \quad (3.3)$$

$$E_2^{MP2}(3)/E_2^{UHF}(3) = 4.5, \quad E_3^{MP2}(3)/E_3^{UHF}(3) = 13.3. \quad (3.4)$$

Podemos concluir que la no-aditividad tiene mayor peso al considerar en más detalle la correlación electrónica que es precisamente lo que hace el método MP. A pesar de que la interacción de dos cuerpos juega un papel importante y es estabilizadora, no se debe minimizar la importancia de la interacción de tres cuerpos, pues en el orden MP4, $E_3(3)$ constituye un 52 % de $E_2(3)$ (ver tabla 3.5).

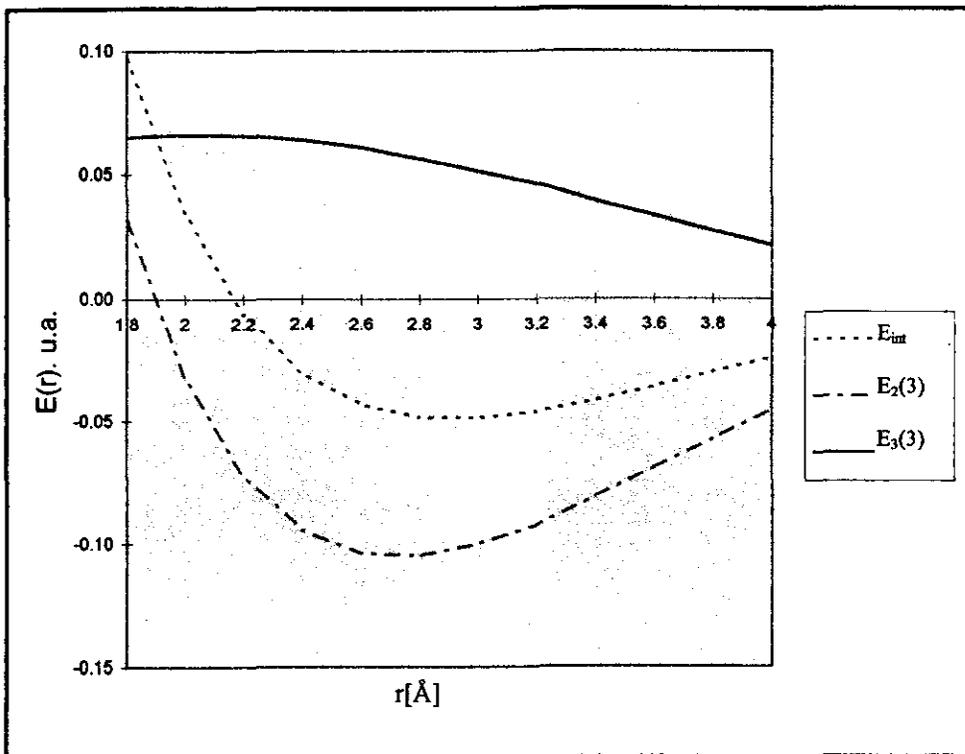


Figura 3.2. Dependencia con la distancia de la energía de interacción de dos y tres cuerpos en el cúmulo equilátero de Li_3 en la geometría del triángulo.

4. CONSTRUCCIÓN DEL POTENCIAL AB INITIO PARA LOS CÚMULOS LI₂ Y LI₃.

4.1. Fórmulas analíticas para el modelo potencial ab initio y ajuste de parámetros.

El modelo potencial ab initio en este trabajo incluye energías de interacción de dos y tres cuerpos, cada uno formado por términos de intercambio y dispersión, presentados por fórmulas similares a los trabajos [18,19]. En este trabajo el término de intercambio en el potencial de tres cuerpos fue representado mediante dos términos

$$V_{ab} = V_{ab}^{exch} + V_{ab}^{disp} \quad (4.1)$$

$$V_{ab}^{exch} = A_{21}e^{(-\gamma_{21}l)} \quad (4.2)$$

$$V_{ab}^{disp} = -C_6 \frac{D_6(r_{ab})}{r_{ab}^6} - C_8 \frac{D_8(r_{ab})}{r_{ab}^8} - C_{10} \frac{D_{10}(r_{ab})}{r_{ab}^{10}} \quad (4.3)$$

$$V_{abc} = V_{abc}^{exch} + V_{abc}^{disp} \quad (4.4)$$

$$V_{abc}^{exch} = A_{31}e^{(-\gamma_{31}l)} + A_{32}e^{(-\gamma_{32}l)} \quad (4.5)$$

$$V_{abc}^{disp} = C_9 \frac{D_3(r_{ab})D_3(r_{bc})D_3(r_{ca})}{(r_{ab}r_{bc}r_{ca})^3} \times (1 + 3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c). \quad (4.6)$$

El potencial de dos cuerpos fue tomado de acuerdo a la forma de Buckingham con términos de dispersión hasta del orden de r^{-10} . Para la energía de dos cuerpos, las interacciones: dipolo-dipolo (r^{-6}), dipolo-cuadrupolo (r^{-8}), y dipolo-octupolo más cuadrupolo-cuadrupolo (r^{-10}) fueron tomadas en cuenta. En la fórmula (4.5) l se refiere al perímetro del triángulo de vértices a, b, c . En las fórmulas (4.2) y (4.5) γ_{21} , γ_{31} y γ_{32} son parámetros que denotan la rapidez de decaimiento de la energía de intercambio. La expresión para la energía de intercambio de tres cuerpos fue propuesta primero por Bruch y Mc Gee [20], para obtener una mayor flexibilidad

usamos la expresión con dos términos. Para la energía de dispersión (4.6) usamos la expresión de Axilrod-Teller [21] para la interacción dipolo-dipolo-dipolo de tres cuerpos en el tercer nivel de teoría de perturbaciones. En la energía de dispersión (4.3) y (4.6), tanto para el cúmulo diatómico como para el triatómico, se utilizaron funciones de amortiguamiento $D_n(r_{ab})$, las cuales tienen la forma

$$D_n(r_{ab}) = \begin{cases} \exp \left[-\mu_n \left(\beta_n \frac{r_0}{r_{ab}} - 1 \right)^2 \right] & r_{ab} \leq \beta_n r_0 \\ 1 & r_{ab} > \beta_n r_0 \end{cases} \quad (4.7)$$

con μ_n, β_n parámetros libres, r_0 es la distancia de equilibrio para el cúmulo diatómico. La razón para incluir las funciones de amortiguamiento D_n en un potencial modelo es la siguiente. Para distancias intermedias, las expresiones para la energía de dispersión obtenidas por medio de la teoría estándar de perturbaciones no son válidas. A esas distancias, los efectos de intercambio deben ser tomados en cuenta. La expansión multipolar no es válida a distancias donde el traslape de las funciones de onda de los átomos interactuantes se vuelve importante. Las funciones de amortiguamiento tienen que mejorar el comportamiento del potencial modelo en las distancias cercanas e intermedias.

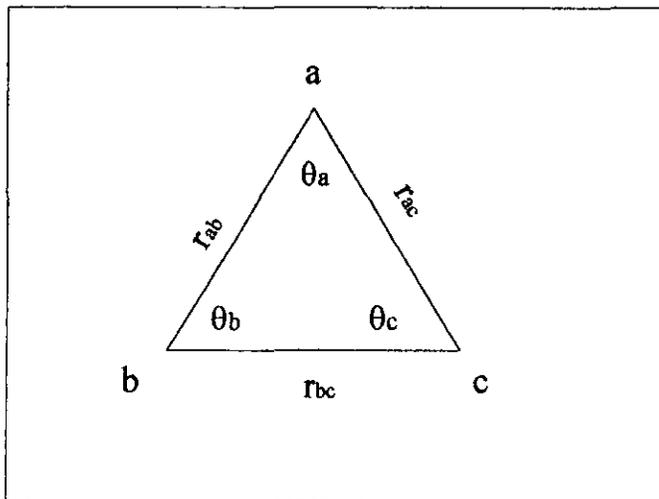


Figura 4.1. Distancias y ángulos en el cúmulo triatómico. En este estudio $r_{ab} = r_{ac}$.

4.2. Ajuste de parámetros y análisis de las contribuciones para los potenciales modelo de Li_2 y Li_3 .

Para construir el potencial modelo se estableció primero su forma analítica y luego se determinaron los parámetros que aparecen en la expresión. Un método más directo es ajustar los valores de la función mediante energías electrónicas para un número diferente de geometrías seleccionadas. El primer enfoque de este tipo fue considerado por Clementi y colaboradores [22,23] para los complejos de agua con el DNA. Los parámetros del potencial modelo fueron ajustados utilizando el método de mínimos cuadrados [24]. La convención utilizada para la notación en esta parte del trabajo será la siguiente: E2 denota la energía de interacción de dos cuerpos, en la sección 1.2 se denotaba como ϵ_{ab} , ver ecuación (1.6), V2 corresponde al valor obtenido por ajuste estadístico para E2, E3 denota la no aditividad del sistema ($E_3(3)$) ver sección 1.2, V3 corresponde al ajuste estadístico de E3, V3E y V3D denotan a las energías de intercambio y dispersión respectivamente, en el potencial V3 ($V3=V3E+V3D$) que corresponden a las fórmulas (4.5) y (4.6).

En la tabla 4.1 se muestran las energías de dos cuerpos basadas en el potencial modelo (4.1)-(4.3) para el cúmulo diatómico de litio. La desviación estándar de este ajuste fue de 3.03×10^{-4} u.a. Se ajustaron 135 puntos desde 1.8 hasta 4.5 Å, con tamaño de paso 0.02 Å, pero en la tabla 4.1 se incluyen tan sólo 27 puntos por motivos de espacio, la razón de puntos ajustados por parámetro fue de 12. Los parámetros, resultado de esta optimización se presentan en la tabla 4.2. La distancia a la cual se encuentra el punto de equilibrio queda bien predicha por el potencial (2.72 Å). Para todas las distancias el error porcentual es pequeño, a excepción de la distancia a 1.9 Å. La forma analítica utilizada para el potencial de dos cuerpos nos permite lograr una reproducción precisa de la curva potencial ab initio. En el caso de enlaces covalentes, como en Li_2 , el análisis de las contribuciones para el potencial de dos cuerpos, contrariamente al caso de átomos de gases inertes, tiene poco significado físico, aunque para el potencial de tres cuerpos tal análisis es completamente instructivo.

Los resultados para el ajuste del potencial de tres cuerpos, en el cúmulo triatómico de litio son presentados en la tabla 4.3, mientras que los parámetros, resultados de este ajuste, se presentan en la tabla 4.6. La desviación estándar para el cúmulo de Li_3 fue de 2.23×10^{-3} u.a. La razón de puntos ajustados por parámetro en este ajuste fue de 10. A continuación se analiza la dependencia

de las contribuciones físicas con la distancia. El comportamiento de la energía de dispersión (V3D) para todos los ángulos, crece hasta una cierta distancia r_{ob} (ver figura 4.1) y posteriormente comienza a decrecer, por ejemplo para 60 grados la energía de dispersión crece hasta 2.4 Å y posteriormente disminuye. Para explicar este fenómeno recordemos que la no aditividad $E_3(3)$ (E_3) es calculada como diferencia de la energía de interacción de tres cuerpos $E_{int}(3)$ y la energía de dos cuerpos en la base de tres $E_2(3)$, y puede crecer para algunas distancias, ver figura 3.2. La segunda razón es debida al comportamiento de las funciones de amortiguamiento definidas para cada lado del triángulo. El valor más grande para E_3 en las configuraciones tratadas en la tabla 4.3 se da para el triángulo isósceles a 78° cuyos lados iguales miden 2.2 Å. El ángulo a 78° se incluyó debido a que en la referencia [17] este ángulo proporciona la configuración de menor energía total de tres cuerpos. En el presente trabajo, la configuración de menor energía total se encontró para el triángulo equilátero (60°) cuya longitud de los lados fue de 2.92 Å, ver tabla 3.5, con un valor más negativo con respecto al artículo mencionado anteriormente. Para esta distancia el potencial se ajusta con un error del 2.36% con respecto al valor obtenido por Gaussian 94.

En la tabla 4.4 se muestran los potenciales de dos y tres cuerpos en el cúmulo triatómico de litio, para la configuración equilátera. A continuación se analiza el comportamiento con la distancia. El valor mínimo para el potencial total V se halla en 3.2 Å. El potencial de dos cuerpos tiene su mínimo en 2.72, valor que concuerda con [17]. El potencial de dos cuerpos es atractivo para todas las distancias a excepción de 1.8 Å, mientras que el potencial de tres cuerpos es repulsivo siempre, y aún más: la contribución de tres cuerpos en intercambio y dispersión son ambas repulsivas para toda distancia. El comportamiento de la energía de intercambio en tres cuerpos (V3E) aumenta desde 1.8 hasta 2.20 Å y posteriormente disminuye con la distancia, mientras que la energía de dispersión aumenta desde 1.8 hasta 2.80 Å y posteriormente disminuye. La energía de intercambio siempre es mayor que la energía de dispersión. De esto se concluye que el potencial modelo de 3 cuerpos para Li_3 no puede ser aproximado solamente por el término de dispersión de Axilrod-Teller (el mismo resultado fue obtenido para Be_3 en la referencia [25]). Para distancias mayores a 2 Å, el potencial de dos cuerpos es mayor en valor absoluto al potencial de tres cuerpos, y en consecuencia, el potencial V resulta atractivo para estos puntos. Los errores porcentuales son mucho mayores en el cúmulo triatómico de litio que en el diatómico, lo anterior debido al ajuste estadístico. El método MP4 no da resultados precisos para distancias grandes, (en este estudio mayores que 4 Å aproximadamente) pues predice energías de

interacción de dos cuerpos (ϵ_{ab}) repulsivas. Si se escoge un ángulo θ_a de lados $r_{ab} = r_{ac}$ (ver figura 4.1) el lado r_{bc} puede llegar a exceder la distancia 4 Å, lo cual no es preciso en MP4 y en consecuencia el error porcentual (Err%), en el ajuste, para distancias cercanas a la precisión de MP4 será grande. La dependencia del error porcentual (Err%) con el ángulo depende de las longitudes de los lados del triángulo principalmente.

Tabla 4.1. Curva de potencial modelo para el cúmulo diatómico de litio, las energías están en u.a.

$r[\text{Å}]$	E2	V2	Error	Err%
1.8	0.01052	0.01092	-0.00040	3.82
1.9	-0.00119	-0.00145	0.00026	21.68
2.0	-0.01071	-0.01054	-0.00017	-1.59
2.1	-0.01823	-0.01796	-0.00027	-1.47
2.2	-0.02404	-0.02400	-0.00004	-0.16
2.3	-0.02836	-0.02860	0.00023	0.83
2.4	-0.03144	-0.03175	0.00031	0.99
2.5	-0.03347	-0.03365	0.00018	0.53
2.6	-0.03463	-0.03458	-0.00005	-0.16
2.7	-0.03507	-0.03482	-0.00025	-0.70
2.8	-0.03495	-0.03462	-0.00033	-0.95
2.9	-0.03433	-0.03408	-0.00025	-0.73
3.0	-0.03334	-0.03326	-0.00008	-0.24
3.1	-0.03204	-0.03216	0.00012	0.37
3.2	-0.03052	-0.03077	0.00025	0.83
3.3	-0.02881	-0.02912	0.00031	1.09
3.4	-0.02698	-0.02763	0.00065	2.42
3.5	-0.02506	-0.02519	0.00013	0.52
3.6	-0.02308	-0.02304	-0.00004	-0.16
3.7	-0.02108	-0.02087	-0.00021	-1.02
3.8	-0.01907	-0.01873	-0.00034	-1.79
3.9	-0.01709	-0.01668	-0.00041	-2.41
4.0	-0.01514	-0.01475	-0.00039	-2.56
4.1	-0.01323	-0.01298	-0.00025	-1.90
4.2	-0.01139	-0.01137	-0.00002	-0.21
4.3	-0.00962	-0.00992	0.00030	3.12
4.4	-0.00793	-0.00864	0.00071	8.92

Puntos ajustados: 135

Desviación estándar $3.03 \cdot 10^{-4}$ u.a.

Tabla 4.2. Parámetros del potencial para el cúmulo diatómico de litio, la energía está en u.a. y las distancias en Å .

<u>Parámetros</u>	<u>Valor</u>
A_{21}	564.8505
γ_{21}	3.5835
C_6	40.3905
μ_6	536.5823
β_6	1.3
C_8	-1620.9613
μ_8	0.1843
β_8	1.7
C_{10}	8.3526
μ_{10}	1.2321
β_{10}	1.8

Tabla 4.3. Superficie potencial de tres cuerpos y contribuciones físicas en el cúmulo triatómico de litio. Las distancias están en Å, las energías en u.a.

r_{ab}	r_{bc}	θ_a	E3	V3	V3E	V3D	Err	Err %
1.80	2.54	90	0.0604	0.0679	0.0656	0.0023	-0.0074	12.29
2.00	2.83	90	0.0595	0.0679	0.0635	0.0044	-0.0084	14.07
2.25	3.18	90	0.0553	0.0611	0.0555	0.0056	-0.0059	10.63
2.50	3.53	90	0.0487	0.0512	0.0463	0.0049	-0.0025	5.12
2.72	3.85	90	0.0414	0.0422	0.0386	0.0035	-0.0008	1.84
2.80	3.96	90	0.0388	0.0392	0.0361	0.0031	-0.0004	1.12
3.00	4.24	90	0.0318	0.0325	0.0303	0.0021	-0.0007	2.13
3.50	4.95	90	0.0170	0.0200	0.0193	0.0007	-0.0030	17.60
1.80	3.12	120	0.0599	0.0640	0.0642	-0.0002	-0.0041	6.87
2.00	3.46	120	0.0564	0.0575	0.0579	-0.0004	-0.0011	1.90
2.20	3.81	120	0.0576	0.0494	0.0498	-0.0004	0.0083	14.34
2.25	3.9	120	0.0488	0.0473	0.0477	-0.0005	0.0016	3.21
2.40	4.15	120	0.0435	0.0416	0.0420	-0.0003	0.0019	4.39
2.50	4.33	120	0.0399	0.0379	0.0382	-0.0003	0.0020	5.00
2.60	4.5	120	0.0362	0.0346	0.0348	-0.0003	0.0016	4.46
2.72	4.71	120	0.0317	0.0308	0.0310	-0.0002	0.0009	2.70
2.80	4.85	120	0.0288	0.0285	0.0287	-0.0002	0.0003	0.95
3.00	5.2	120	0.0219	0.0234	0.0236	-0.0002	-0.0015	6.93
1.80	3.48	150	0.0637	0.0594	0.0615	-0.0021	0.0043	6.74
1.90	3.67	150	0.0611	0.0550	0.0578	-0.0028	0.0061	9.98
2.00	3.86	150	0.0577	0.0503	0.0536	-0.0033	0.0074	12.86
2.10	4.06	150	0.0537	0.0456	0.0492	-0.0037	0.0082	15.18
2.20	4.25	150	0.0507	0.0414	0.0451	-0.0037	0.0093	18.37
2.25	4.35	150	0.0475	0.0393	0.0430	-0.0036	0.0082	17.17
2.30	4.44	150	0.0462	0.0376	0.0411	-0.0035	0.0087	18.76
1.80	1.8	60	0.0654	0.0577	0.0560	0.0017	0.0076	11.67
2.00	2	60	0.0665	0.0702	0.0650	0.0052	-0.0037	5.64
2.20	2.2	60	0.0660	0.0738	0.0649	0.0090	-0.0078	11.82
2.40	2.4	60	0.0642	0.0712	0.0604	0.0108	-0.0071	11.00
2.60	2.6	60	0.0609	0.0647	0.0543	0.0104	-0.0038	6.16
2.80	2.8	60	0.0566	0.0564	0.0477	0.0087	0.0001	0.22
3.00	3	60	0.0540	0.0480	0.0415	0.0066	0.0059	10.99
3.20	3.2	60	0.0464	0.0404	0.0357	0.0047	0.0060	12.96
3.40	3.4	60	0.0394	0.0339	0.0306	0.0032	0.0056	14.12
3.60	3.6	60	0.0333	0.0284	0.0262	0.0022	0.0050	14.90
3.80	3.8	60	0.0273	0.0238	0.0224	0.0014	0.0035	12.88
4.00	4	60	0.0215	0.0200	0.0191	0.0009	0.0015	7.02
4.20	4.2	60	0.0159	0.0168	0.0162	0.0006	-0.0009	5.90
4.40	4.4	60	0.0106	0.0142	0.0138	0.0004	-0.0036	33.79
1.80	2.26	78	0.0659	0.0668	0.0640	0.0028	-0.0009	1.35
1.90	2.39	78	0.0681	0.0701	0.0657	0.0044	-0.0019	2.82
2.00	2.52	78	0.0694	0.0712	0.0652	0.0060	-0.0018	2.63
2.10	2.64	78	0.0697	0.0707	0.0634	0.0073	-0.0010	1.47
2.20	2.77	78	0.0705	0.0688	0.0607	0.0081	0.0017	2.36
2.30	2.89	78	0.0694	0.0660	0.0575	0.0085	0.0034	4.94
2.40	3.02	78	0.0673	0.0623	0.0540	0.0082	0.0050	7.47

Tabla 4.3. Continuación.

r_{ab}	r_{bc}	θ_a	E3	V3	V3E	V3D	Err	Err %
2.50	3.15	78	0.0654	0.0581	0.0504	0.0077	0.0073	11.18
2.60	3.27	78	0.0634	0.0539	0.0470	0.0070	0.0094	14.88
2.70	3.4	78	0.0608	0.0496	0.0435	0.0061	0.0112	18.42
2.80	3.52	78	0.0591	0.0455	0.0403	0.0052	0.0136	23.06
2.90	3.65	78	0.0551	0.0415	0.0371	0.0044	0.0136	24.75
3.00	3.77	78	0.0523	0.0379	0.0342	0.0037	0.0144	27.48
3.10	3.9	78	0.0491	0.0345	0.0315	0.0030	0.0146	29.81
3.20	4.03	78	0.0449	0.0313	0.0289	0.0024	0.0136	30.33
3.30	4.15	78	0.0429	0.0285	0.0266	0.0020	0.0144	33.46
3.40	4.28	78	0.0397	0.0259	0.0243	0.0016	0.0138	34.72
3.50	4.4	78	0.0368	0.0237	0.0224	0.0013	0.0131	35.71
3.60	4.53	78	0.0337	0.0215	0.0205	0.0010	0.0122	36.24
2.50	1.91	45	0.0538	0.0699	0.0629	0.0070	-0.0162	30.05
2.70	2.07	45	0.0538	0.0659	0.0578	0.0081	-0.0120	22.38
2.90	2.22	45	0.0513	0.0596	0.0519	0.0078	-0.0083	16.26
3.10	2.37	45	0.0476	0.0525	0.0459	0.0066	-0.0049	10.38
3.30	2.52	45	0.0430	0.0455	0.0403	0.0052	-0.0025	5.86
3.50	2.68	45	0.0378	0.0389	0.0350	0.0039	-0.0011	2.97
3.70	2.83	45	0.0321	0.0332	0.0304	0.0028	-0.0011	3.40
3.90	2.98	45	0.0263	0.0283	0.0263	0.0020	-0.0020	7.54
4.10	3.14	45	0.0204	0.0241	0.0227	0.0014	-0.0037	17.87
4.30	3.29	45	0.0149	0.0206	0.0196	0.0010	-0.0057	38.41
4.50	3.44	45	0.0096	0.0176	0.0169	0.0007	-0.0080	83.15

Puntos ajustados: 69

Desviación estándar $2.23 \cdot 10^{-3}$ u.a.

Tabla 4.4. Potenciales de dos y tres cuerpos en el cúmulo triatómico de litio en la geometría de triángulo equilátero, en u.a.

r_i [Å]	V	V2	V3	V3E	V3D
1.80	0.0905	0.0328	0.0577	0.0560	0.0017
2.00	0.0386	-0.0316	0.0702	0.0650	0.0052
2.20	0.0018	-0.0720	0.0738	0.0648	0.0090
2.40	-0.0240	-0.0953	0.0712	0.0604	0.0108
2.60	-0.0390	-0.1037	0.0647	0.0542	0.0104
2.80	-0.0474	-0.1039	0.0564	0.0477	0.0087
2.92	-0.0505	-0.1018	0.0513	0.0439	0.0074
3.00	-0.0517	-0.0998	0.0480	0.0414	0.0066
3.20	-0.0519	-0.0923	0.0404	0.0357	0.0047
3.40	-0.0490	-0.0829	0.0339	0.0306	0.0032
3.60	-0.0408	-0.0691	0.0284	0.0262	0.0022
3.80	-0.0324	-0.0562	0.0238	0.0224	0.0014
4.00	-0.0243	-0.0443	0.0200	0.0190	0.0009

4.3. Potencial modelo de Be_3 y comparación de las contribuciones físicas para Be_3 y Li_3

En esta parte se incluye el potencial modelo del cúmulo triatómico de berilio. La inclusión se debe a dos razones: la primera esta basada en el hecho de que el átomo de berilio posee 4 electrones mientras que el litio posee sólo 3. Para el litio, la configuración es $1s^2 2s^1$ mientras que para el berilio la configuración es $1s^2 2s^2$. Como se puede notar, la configuración del berilio es de capa cerrada mientras que la del litio es de capa abierta. La situación anterior puede ser importante al ajustar el potencial modelo. El segundo punto se debe a que anteriormente se había estudiado el cúmulo triatómico de berilio [25] con un potencial distinto al tratado en este trabajo, por lo que se decidió incluir el caso del berilio bajo la forma analítica del potencial, dada por (4.1)-(4.6), tal y como se hizo para el cúmulo triatómico de litio.

En la tabla 4.5 se muestra el potencial de tres cuerpos en el cúmulo triatómico de berilio. La desviación estándar en este ajuste fue de 5×10^{-3} u.a. Se ajustaron 66 puntos para distintos ángulos. Los errores porcentuales más grandes, dentro de cada ángulo, se debieron a aquellos valores que tenían la mayor r_{ab} (ver figura 4.1) debido al error de ajuste. A continuación se analizan las contribuciones físicas en el cúmulo triatómico de berilio. La energía de dispersión es repulsiva para todas las distancias a excepción del ángulo cuyo valor es 120 grados. La energía de dispersión disminuye al aumentar la distancia r_{ab} para cada ángulo dado. La energía de intercambio es atractiva para todas las distancias y excede en valor absoluto a la energía de dispersión, lo que trae como consecuencia que el potencial de tres cuerpos sea atractivo. La energía de intercambio disminuye con la distancia y es quien da estabilidad al cúmulo. En la tabla 4.6 se muestran los parámetros ajustados para los potenciales de tres cuerpos en los cúmulos triatómicos de litio y berilio. Los parámetros A_{31} y A_{32} , responsables de la energía de intercambio, muestran el mismo signo (negativo) para el berilio, lo que en consecuencia proporciona una energía de intercambio atractiva y alternan signo en litio (positivo, negativo respectivamente), lo que trae en consecuencia que la energía de intercambio sea repulsiva, pues adicionalmente γ_{31} es menor que γ_{32} y la suma en (4.5) es positiva. Nótese que el valor de μ_3 , parámetro correspondiente a las funciones de amortiguamiento, es mucho mayor en litio que en berilio, lo cual trae como consecuencia que el amortiguamiento sea pequeño en litio.

En la tabla 4.7 se muestra la comparación para la energía de intercambio y dispersión para los cúmulo triatómicos de litio y berilio en la configuración equilátera. Como se puede observar el potencial de tres cuerpos para el litio fue repulsivo mientras que el de berilio fue atractivo. La energía de dispersión en el litio crece hasta un cierto valor, a partir del cual comienza a decrecer, mientras que para el berilio decrece al aumentar la distancia. La energía de intercambio para el berilio mediante el potencial utilizado en este trabajo aumenta más lentamente que la predicha por [25] conforme se incrementa la distancia. De igual forma, la energía de dispersión es menor para cada distancia [25].

En la tabla 4.8 se analizan las contribuciones físicas para la configuración de equilibrio en los cúmulo triatómicos de litio y berilio. Como se puede observar , la energía de enlace es menor para el cúmulo triatómico de litio que para el de berilio. La energía de dos cuerpos es atractiva para el litio y repulsiva para el berilio, mientras que la energía de tres cuerpos es atractiva en berilio y repulsiva en litio. De los resultados se afirma que la energía de dos cuerpos estabiliza el cúmulo triatómico de litio mientras que la fuerza de tres cuerpos estabiliza el cúmulo triatómico de berilio. Las contribuciones para el potencial de tres cuerpos son ambas positivas (intercambio y dispersión) para Li_3 , mientras que en Be_3 la energía de intercambio estabiliza el potencial de tres cuerpos sobre la dispersión que es repulsiva.

Tabla 4.5. Superficie potencial de tres cuerpos y contribuciones físicas en el cúmulo triatómico de berilio. Las distancias están en Å, las energías en u.a.

r_{ab}	r_{bc}	θ_a	E3	V3	V3E	V3D	Err	Err %
3.89	1.98	29.5	-0.0022	-0.0047	-0.0050	0.0003	0.0025	111.66
1.78	0.92	30	-0.1563	-0.1555	-0.3646	0.2091	-0.0008	0.48
1.98	1.03	30	-0.1074	-0.1067	-0.1950	0.0883	-0.0007	0.64
2.12	1.10	30	-0.0856	-0.0855	-0.1357	0.0502	-0.0001	0.10
2.22	1.15	30	-0.0720	-0.0735	-0.1077	0.0341	0.0015	2.11
2.32	1.20	30	-0.0599	-0.0633	-0.0869	0.0235	0.0034	5.62
2.48	1.28	30	-0.0440	-0.0497	-0.0631	0.0133	0.0057	12.85
2.72	1.41	30	-0.0268	-0.0337	-0.0395	0.0058	0.0068	25.39
3.70	1.98	31	-0.0034	-0.0062	-0.0065	0.0004	0.0027	79.52
3.51	1.98	32.8	-0.0052	-0.0081	-0.0086	0.0005	0.0028	54.08
3.92	2.22	32.8	-0.0019	-0.0039	-0.0040	0.0002	0.0020	103.18
3.73	2.22	34.6	-0.0029	-0.0050	-0.0053	0.0002	0.0021	72.97
3.54	2.22	36.5	-0.0044	-0.0065	-0.0069	0.0003	0.0022	50.20
3.79	2.57	39.7	-0.0021	-0.0036	-0.0038	0.0002	0.0016	77.54
1.78	1.22	40	-0.1295	-0.1341	-0.2470	0.1129	0.0046	3.55
1.98	1.35	40	-0.0914	-0.0922	-0.1383	0.0462	0.0008	0.89
2.12	1.45	40	-0.0731	-0.0726	-0.0983	0.0258	-0.0005	0.74
2.22	1.52	40	-0.0654	-0.0613	-0.0787	0.0173	-0.0040	6.19
2.32	1.59	40	-0.0544	-0.0519	-0.0637	0.0119	-0.0026	4.70
2.48	1.69	40	-0.0410	-0.0395	-0.0461	0.0066	-0.0015	3.56
2.72	1.86	40	-0.0257	-0.0256	-0.0284	0.0029	-0.0002	0.62
2.97	2.03	40	-0.0153	-0.0164	-0.0177	0.0013	0.0011	7.03
3.60	2.57	41.8	-0.0030	-0.0047	-0.0049	0.0002	0.0017	55.72
1.78	1.51	50	-0.1163	-0.1105	-0.1776	0.0671	-0.0058	4.96
1.98	1.67	50	-0.0766	-0.0759	-0.1030	0.0270	-0.0006	0.82
2.12	1.79	50	-0.0588	-0.0590	-0.0740	0.0150	0.0002	0.42
2.22	1.87	50	-0.0495	-0.0493	-0.0593	0.0100	-0.0002	0.36
2.32	1.96	50	-0.0420	-0.0411	-0.0480	0.0068	-0.0009	2.14
2.48	2.09	50	-0.0324	-0.0306	-0.0344	0.0038	-0.0017	5.33
2.72	2.30	50	-0.0201	-0.0192	-0.0208	0.0016	-0.0009	4.62
2.97	2.51	50	-0.0112	-0.0119	-0.0126	0.0007	0.0006	5.73
1.78	1.78	60	-0.0924	-0.0916	-0.1341	0.0426	-0.0009	0.93
1.98	1.98	60	-0.0615	-0.0624	-0.0795	0.0170	0.0010	1.61
2.12	2.12	60	-0.0479	-0.0479	-0.0573	0.0094	-0.0001	0.12
2.22	2.22	60	-0.0407	-0.0395	-0.0458	0.0063	-0.0012	2.90
2.32	2.32	60	-0.0346	-0.0326	-0.0368	0.0043	-0.0020	5.81
2.48	2.48	60	-0.0258	-0.0238	-0.0261	0.0024	-0.0020	7.88
2.72	2.72	60	-0.0146	-0.0144	-0.0154	0.0010	-0.0002	1.26
2.97	2.97	60	-0.0074	-0.0086	-0.0091	0.0005	0.0012	16.41
3.96	3.96	60	-0.0003	-0.0011	-0.0011	0.0000	0.0007	210.30
1.78	2.04	70	-0.0773	-0.0775	-0.1053	0.0278	0.0002	0.22

Tabla 4.5. Continuación.

r_{ab}	r_{bc}	θ_a	E3	V3	V3E	V3D	Err	Err %
1.98	2.27	70	-0.0516	-0.0520	-0.0630	0.0111	0.0004	0.75
2.12	2.43	70	-0.0402	-0.0392	-0.0453	0.0061	-0.0010	2.45
2.22	2.54	70	-0.0337	-0.0320	-0.0361	0.0041	-0.0017	5.07
2.32	2.66	70	-0.0278	-0.0260	-0.0288	0.0028	-0.0018	6.57
2.48	2.84	70	-0.0196	-0.0186	-0.0202	0.0015	-0.0010	5.08
2.72	3.12	70	-0.0102	-0.0110	-0.0116	0.0007	0.0008	7.36
2.97	3.41	70	-0.0049	-0.0064	-0.0067	0.0003	0.0015	29.97
1.78	2.29	80	-0.0663	-0.0672	-0.0852	0.0181	0.0009	1.40
1.98	2.55	80	-0.0439	-0.0440	-0.0511	0.0072	0.0000	0.10
2.12	2.72	80	-0.0336	-0.0326	-0.0365	0.0039	-0.0010	3.07
2.22	2.85	80	-0.0275	-0.0262	-0.0289	0.0026	-0.0012	4.53
2.32	2.98	80	-0.0220	-0.0211	-0.0229	0.0018	-0.0009	4.29
2.48	3.18	80	-0.0149	-0.0148	-0.0158	0.0010	0.0000	0.31
2.72	3.50	80	-0.0074	-0.0085	-0.0089	0.0004	0.0011	14.92
1.78	2.52	90	-0.0575	-0.0596	-0.0708	0.0112	0.0021	3.66
1.98	2.80	90	-0.0379	-0.0379	-0.0423	0.0044	0.0000	0.10
2.12	3.00	90	-0.0284	-0.0276	-0.0300	0.0024	-0.0009	3.16
2.22	3.14	90	-0.0228	-0.0219	-0.0235	0.0016	-0.0009	3.89
2.32	3.28	90	-0.0179	-0.0174	-0.0185	0.0011	-0.0005	2.89
2.48	3.50	90	-0.0118	-0.0120	-0.0126	0.0006	0.0002	1.89
2.72	3.85	90	-0.0057	-0.0067	-0.0069	0.0003	0.0010	17.65
1.78	3.09	120	-0.0410	-0.0467	-0.0459	-0.0008	0.0056	13.74
1.98	3.43	120	-0.0300	-0.0271	-0.0268	-0.0003	-0.0029	9.68
2.12	3.67	120	-0.0227	-0.0187	-0.0185	-0.0002	-0.0040	17.48
2.22	3.84	120	-0.0180	-0.0144	-0.0143	-0.0001	-0.0036	19.94

Puntos ajustados: 66
desviación estándar 5×10^{-3} u.a.

Tabla 4.6. Parámetros ajustados para los potenciales de tres cuerpos (ver texto para la definición de cada parámetro); las distancias están en Å y las energías en u.a.

Litio		Berilio	
Parámetro	valor	Parámetro	valor
A_{31}	0.4908	A_{31}	-5144.0230
γ_{31}	0.2704	γ_{31}	1.2132
A_{32}	-12.5169	A_{32}	-4.8864
γ_{32}	0.9954	γ_{32}	0.3695
C_9	184.1756	C_9	2045
μ_3	1.0986	μ_3	0.0402
β_3	1.6000	β_3	1.3000

Tabla 4.7. Comparación de contribuciones para la energía de tres cuerpos de intercambio y dispersión (en u.a.) obtenidas por el potencial modelo para los cúmulos triatómicos de litio y berilio (triángulo equilátero).

$r[\text{Å}]$	V3	V3E	V3D	$r[\text{Å}]$	V3	V3E	V3D
	Litio				Berilio		
1.80	0.0577	0.0560	0.0017	1.80	-0.0915	-0.1340	0.0424
2.00	0.0702	0.0650	0.0052	2.00	-0.0624	-0.0794	0.0170
2.20	0.0738	0.0648	0.0090	2.20	-0.0427	-0.0500	0.0073
2.40	0.0712	0.0604	0.0108	2.24	-0.0395	-0.0458	0.0063
2.60	0.0647	0.0542	0.0104	2.40	-0.0289	-0.0323	0.0034
2.80	0.0564	0.0477	0.0087	2.60	-0.0195	-0.0211	0.0017
2.92	0.0513	0.0439	0.0074	2.80	-0.0130	-0.0139	0.0009
3.00	0.0480	0.0414	0.0066	3.00	-0.0086	-0.0091	0.0005
3.20	0.0404	0.0357	0.0047	3.20	-0.0057	-0.0060	0.0003
3.40	0.0339	0.0306	0.0032	3.40	-0.0038	-0.0039	0.0002
3.60	0.0284	0.0262	0.0022	3.60	-0.0025	-0.0026	0.0001
3.80	0.0238	0.0224	0.0014	3.80	-0.0016	-0.0017	0.0001
4.00	0.0200	0.0190	0.0009	4.00	-0.0011	-0.0011	0.0000

- *) 2.24 Å es la distancia de equilibrio para Be_3 ,
 2.92 Å es la distancia de equilibrio para Li_3 .

Tabla 4.8. Contribuciones físicas en los potenciales modelo para la configuración de equilibrio en los cúmulo triatómicos de litio y berilio, en 10^{-3} u.a.

	$E_b = V$	$V2$	$V3$	$V3E$	$V3D$
Li_3 $r_0 = 2.92 \text{ \AA}$	-50.5	-101.8	51.3	43.9	7.4
Be_3 $r_0 = 2.24 \text{ \AA}$	-37.5	2.0 [25]	-39.5	-45.8	6.3

CONCLUSIONES.

1. El cálculo de cúmulos Li_2 y Li_3 en el nivel MP4 muestra la buena convergencia de la teoría de perturbaciones Møller-Plesset, el nivel MP2 proporciona aproximadamente 50% de la energía de amarre E_b (en nuestra aproximación $E_b = \sum_{n=2}^4 E_n^{MP}$). La dependencia con la distancia de la energía de correlación no es fuerte. La distancia de equilibrio en el cúmulo diatómico, Li_2 , es suficientemente bien reproducida en el nivel UHF así como en el nivel MP2.

2. Los cálculos de las contribuciones de muchos cuerpos en la energía de amarre de Li_3 muestra que la interacción de dos cuerpos es negativa mientras que la interacción de tres cuerpos es positiva para todas las distancias consideradas. De esta manera el cúmulo diatómico Li_2 es estabilizado por las fuerzas de dos cuerpos, mientras que las fuerzas de tres cuerpos juegan el papel de desestabilizar, pero $|E_2(3)|$ es aproximadamente el doble que $|E_3(3)|$ lo que provee la estabilidad de Li_3 en la amplia región de distancias.

3. La consideración de la energía de correlación es muy importante en el cálculo de Li_n . La correlación electrónica proporciona una contribución grande a la energía de interacción de dos cuerpos y es el factor decisivo en la energía no-aditiva de interacción en el cúmulo Li_3 .

$$\frac{E_2^{MP4}(3)}{E_2^{UHF}(3)} = 5.8 \quad ; \quad \frac{E_3^{MP4}(3)}{E_3^{UHF}(3)} = 21.3$$

4. Los potenciales modelo con parámetros ajustados de manera ab initio (en el nivel MP4) para las superficies de energía potencial son construídas para los cúmulos Li_2 y Li_3 . La energía de intercambio de tres cuerpos es más grande que la energía de dispersión de tres cuerpos. De esta manera el potencial modelo de tres cuerpos no puede ser aproximado solamente por el término de dispersión de Axilrod-Teller, como ha sido sugerido en algunos estudios [26,27].

5. Con fines comparativos, el potencial de tres cuerpos para Be_3 es construído usando la misma forma analítica que la usada para Li_3 . Como consecuencia de la configuración electrónica de capa cerrada del berilio (el átomo de litio posee capa abierta) el comportamiento del potencial modelo es contrario al caso Li_3 . Para Be_3 , el potencial modelo de dos cuerpos es repulsivo y el potencial modelo de tres cuerpos es atractivo. De esta manera, el cúmulo triatómico Be_3 es estabilizado por las fuerzas de tres cuerpos, mientras que el cúmulo triatómico Li_3 es estabilizado por las fuerzas de dos cuerpos.

6.- Como consecuencia de la comparación de las energías obtenidas por el potencial modelo de este estudio, tanto para la curva y la superficie potencial, con

respecto a las calculadas usando la aproximación MP; el potencial reproduce de manera precisa las energías en el amplio intervalo de distancias. Este potencial puede ser usado en estudios de simulación de dinámica molecular para el comportamiento térmico de cúmulos de litio.

BIBLIOGRAFÍA.

1. I.G Kaplan. Theory of Molecular Interactions. Elsevier, Amsterdam, 1986.
2. Kusch and M.M Hessel, J. Chem. Phys. **67**, 586 (1977)
3. Reitz, F. J. Milford. Fundamentos de la teoría electromagnética, Uteha, México, 1966.
4. I.G Kaplan, Ruben Santamaría and O. Novaro. Intern. J. Quant. Chem. **55**, 237 (1995)
5. Löwdin, Thesis, Uppsala University, Almquist and Wiksells, 1948.
6. I.G Kaplan, R. Santamaría and O. Novaro, Mol. Phys. **84**, 105 (1995)
7. C.C.J Roothan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951)
8. Hall, Proc. Roy. Soc. **A205**, 541 (1951)
9. P.O Löwdin, Adv. Chem. Phys. **2**, 207 (1959)
10. Kaplan. Symmetry of Many-Electron Systems, Academic Press, New York, 1975
11. Levine, Quantum Chemistry, Fourth Edition, Prentice Hall, New Jersey, 1990.
12. Pople and R.K. Nesbet, J. Chem. Phys. **22**, 571 (1954)
13. Berthier. J Chem. Phys. **51** 363 (1954)
14. MØller and M.S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
15. A. Brueckner, Phys. Rev. **100**, 36 (1995).
16. Ramírez-Solis. Cálculos moleculares ab initio en las Memorias de la VI Escuela de Verano en Física: La visión Molecular de la materia, J. Recamier, ed., Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos (1997).
17. Kaplan, Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake and O. Novaro, Phys. Rev. **A53**, 2493 (1996)
18. L. Garzón, I.G Kaplan, R. Santamaría and O. Novaro. Z. Phys. **D40**, 202 (1997)

19. G Kaplan, I.L Garzón, R. Santamaría and O. Novaro, *J. Mol Struct. (Theochem-1997)* **398-399**, 333 (1997)
20. Bruch and I.G McGee, *J. Chem. Phys* **59**, 409 (1973)
21. B.M Axilrod and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943)
22. H. Vopkie, M. Kistenmacher and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **59**, 1325 (1973)
23. E. Clementi, F. Cavalore and R. Scordamaglia, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5531 (1977)
24. VA05AD, Harwell Subroutine Library, 1974.
25. J. Hernández-Cobos, I.G. Kaplan and J.N. Murrell, *Mol. Phys.* **92**, 63 (1997)
26. J. A, Barker, *Mol. Phys.* **57**, 755 (1986); **60**, 887 (1987)
27. C. A. Parish, and D. E. Dykstra *J. Chem. Phys.* **98**, 437 (1993); **101**, 7618 (1994)