

## Metodología: Pseudopotenciales

Braulio Joel Rojas Mayoral

Diciembre de 2012

Los conceptos de valencia y electrones de carozo son familiares para todo químico y fundamental, por ejemplo, para el ordenamiento de los elementos en la tabla periódica. Para muchas consideraciones cualitativas la química de un elemento es solo determinada por sus electrones de valencia, los cuales participan activamente en los enlaces químicos. En esta descripción los electrones de carozo permanecen esencialmente sin participación y a lo más juegan un rol indirecto, por ejemplo, proporcionando junto con el núcleo un potencial efectivo modificado para los electrones de valencia dentro de un grupo de la tabla periódica. Estas no solo llevan a diferencias cuantitativas para los átomos, por ejemplo, en los potenciales de ionización, afinidad electrónica y energías de excitación, sino también para moléculas, por ejemplo, las fuerzas en los enlaces químicos formados por estos átomos, y así afectando su comportamiento químico.

El método de potenciales efectivos de carozo (ECPs, por sus siglas en inglés) hace uso de estas ideas en el cálculos teóricos de la estructura electrónica a primeros principios. Las principales finalidades son una considerable reducción del esfuerzo computacional evitando el costoso tratamiento ex-

plícito de los carozos atómicos en los cálculos y al mismo tiempo un tratamiento implícito de la mayoría de los efectos relativistas para el sistema de electrones de valencia. La eliminación de los carozos atómicos de los cálculos permite tratar todos los elementos de un grupo de la tabla periódica de manera igual. Ya que el mismo número de electrones de valencia deben de ser tratados para todos los elementos de una columna de la tabla periódica, se espera que el mismo esfuerzo computacional y una precisión similar es lograda, esto es, variación en la calidad de los resultados causada por la gran diferencia en el tamaño de los sistemas es evitado. Claramente, tal espectación descansa en la suposición discutible de que el formalismo de los ECPs trabaja igualmente bien para todos los elementos de un grupo de la tabla periódica.

Las contribuciones relativistas, las cuales se vuelven cuantitativamente no ignorables e incluso a veces cualitativa para los elementos pesados y así no pueden ser ignoradas para la precisión de la investigación, requieren un esfuerzo computacional adicional a nivel de todos los electrones (AE, por sus siglas en inglés). Dentro de la descripción ECP ellas son usualmente incluidas por medio de una simple

parametrización del Hamiltoniano modelo solo de valencia elegido con respecto a datos de referencia relativistas de AE. Si los efectos espín-orbita (SO) pueden ser ignorados la descripción ECP escalar relativista puede hacer uso de toda la maquinaria sin cambio de la química cuántica no-relativista, sin embargo llevando a resultados comparables a aquellos cálculos de mayor costo, escalar relativista de AE. Los efectos SO pueden ser tomados en cuenta en una descripción ECP usando varias estrategias, cuyo intervalo es desde un simple tratamiento perturbativo subsecuentes cálculos escalares relativistas, esto es, como el último paso del cálculo, para su rigurosa inclusión variacional desde el comienzo de los cálculos. Ya que la mayoría de las finalidades de las investigaciones de problemas químicos los resultados obtenidos por los modernos esquemas ECP son no menos precisos a aquellos obtenidos de los más costosos, y también aproximados cálculos relativistas AE, no es sorprendente que los ECPs se vuelvan un caballo de batalla de la química cuántica relativista y produzca más resultados que ningún otro método relativista.

### Nomenclatura de potenciales efectivos de carozo

Los potenciales modelos intentan construir potenciales efectivos analíticos modelando directamente el potencial HF no local original para los electrones en orbitales de valencia los cuales tienen la estructura nodal completa de los orbitales de valencia AE. Esto se logra haciendo uso de la ecuación de Huzinaga-Cantu y será referida como una descripción de potenciales modelos HF (MP). La descripción de Pseudopotenciales en la práctica intenta construir un potencial efectivo analítico modelando el potencial no local HF usando orbitales de pseudovalencia, esto es, orbitales que después de una transformación aun den las energías orbitales correctas, pero tienen una estructura nodal radial simplificada. Este método se basa en la ecuación de Phillips-Kleinman y será referido como la descripción de pseudopotenciales modelos HF (PP).

**Aproximaciones Prácticas** Algunas aproximaciones deben de ser hechas para lograr un esquema práctico computacionalmente de los cálculos de Orbitales de Valencia. Primero se deben de separar los sistemas de electrones de valencia y los de carozo. Segundo, se debe suponer que los carozos atómicos están inertes y se mantienen sin cambio cuando van de un sistema a otro. Tercero, para eliminar los electrones de carozo y posiblemente también los orbitales internos de los cálculos se debe reemplazar su contribución en un hamiltoniano de AE a los electrones de valencia por un potencial efectivo de carozo modelando el potencial HF no local real. Y cuarto, los métodos ECP casi siempre asumen que los carozos

atómicos no interaccionan con los carozos de otros átomos excepto por su repulsión coulombiana.

## Referencias

- [1] Ochi, M.K. (1982). *Stochastic analysis and probabilistic prediction of random seas*. Advances in Hydrosiences, **13**:217-375.
- [2] Wyland, R.M. and Thornton, E.B. (1991). *Extremal wave statistics using three hindcasts*. J. Wtrwy., Port, Coast Oc. Eng., ASCE, **117**(1):60-74.
- [3] Martínez-Díaz, A. y Coria-Méndez, P. *Probability distribution of wave height in Todos Santos Bay, B.C., México* Ciencias marinas, **19**(2):203-218.