

ANÁLISIS DE DIFERENTES APROXIMACIONES PARA LA ENERGÍA POTENCIAL MODELADA CON ORBITALES 1S TIPO SLATER Y TIPO GAUSSIANOS

Ana Rosso^a, Claudia Denner^a, Juan Cesco^b

^a *Departamento de Matemática, Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Enlaces Ruta 8 y 38. 5800 Río Cuarto, Córdoba, Argentina, arosso@exa.unrc.edu.ar, cdenner@exa.unrc.edu.ar*

^b *Instituto de Matemática Aplicada. Universidad Nacional de San Luis – CONICET. Av. Ejército de los Andes 950. 5700 San Luis. Argentina. jcesco@unsl.edu.ar*

Palabras Clave: energía potencial, aproximaciones, GTO, STO.

Resumen. Después de cambios adecuados, el cálculo de la energía potencial $V_{ij}(R)$ modelada utilizando orbitales 1s tipo Slater (STO) y tipo Gaussianos (GTO), puede escribirse como una integral impropia cuyo integrando es el producto de una función $f_{ij}(w)$ con la función esférica de Bessel $j_0(w)$. La función $f_{ij}(w)$ es a su vez otra integral impropia de una nueva función $I(x,w)$. En una molécula hay $(\text{nro. STO})^2 \times \text{nro. GTO}$ cálculos de integrales de este tipo; el costo computacional para evaluar $V_{ij}(R)$ es alto, lo que ameritó el estudio de diferentes formas de cálculo. Una de ellas fue buscar aproximantes para algunas de las funciones involucradas en el cómputo del mencionado cálculo. En un primer trabajo se estableció un aproximante de la función $f_{ij}(w)$ quedando reducido el cálculo a una sola integral impropia. Establecer el aproximante requiere del cómputo de dos parámetros que están en función de las moléculas involucradas. En un segundo trabajo se demostró que: *Existe un único Q que satisface $V_{ij}(R)=F(Q)$* , este teorema permite diseñar un cálculo desacoplado que separa las variables del integrando. Actualmente se está estudiando una nueva aproximación donde se propone aproximar el cálculo de la energía potencial $V_{ij}(R)$ por una combinación lineal finita funciones ortogonales de Laguerre. El cómputo de los coeficientes de la combinación lineal requiere del cálculo numérico de una integral impropia. En este trabajo se propone realizar una comparación de las tres aproximaciones obtenidas analizando las ventajas y desventajas de cada una respecto a la precisión, al tiempo de cálculo y cantidad de evaluaciones requeridas en la integración numérica. Se intenta realizar una clasificación que establezca para diferentes moléculas cual es la aproximación adecuada.

1 INTRODUCTION

El cálculo de la energía potencial de interacción de Coulomb electrón núcleo tiene la siguiente expresión:

$$V_{ij}(\vec{R}) = z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\phi_i(\vec{r})\phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|} dV. \quad (1)$$

donde

$$\begin{aligned} \phi_i(\vec{r}) &= Ce^{-\alpha_i|\vec{r}-\vec{R}_i|} \quad (\text{STO}) \\ \phi_j(\vec{r}) &= \tilde{C}e^{-\alpha_j|\vec{r}-\vec{R}_j|^2} \quad (\text{GTO}). \end{aligned} \quad (2)$$

Aplicando cambios adecuados, (Shavitt, Karplus, 1965), la expresión (1) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$V_{ij}(\vec{R}) = \int_0^\infty dr \int_0^\infty f_{ij}(x, r) J_0(p(x)r) dx. \quad (3)$$

con

$$f_{ij}(x, r) = \exp(-x^2) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_i^2 \alpha_j}{\alpha_i^2 + 4x^2 \alpha_j} |\vec{R}_i - \vec{R}_j|^2\right) \cdot \left(\frac{x^2}{\alpha_i^2 + 4x^2 \alpha_j}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{r^2 x^2}{\alpha_i^2 + 4x^2 \alpha_j}\right). \quad (4)$$

$$p(x) = \left| \frac{\alpha_i^2 (\vec{R}_i - \vec{R}_j) + 4x^2 \alpha_j (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}{\alpha_i^2 + 4x^2 \alpha_j} \right|. \quad (5)$$

y

$$J_0(x) = \frac{\sin(x)}{x} \quad (6)$$

La evaluación de $V_{ij}(\vec{R})$ es costosa en cuanto al tiempo de cálculo, ello por la cantidad de operaciones a realizar, siempre manteniendo una precisión. Debido a ello, nos propusimos tratar de reducir el tiempo de cómputo de este cálculo, pues hay un número importante de estas cantidades a computar, según la molécula. Por ejemplo, modelizando una molécula del agua con esta base de funciones se coloca una función de Slater (STO) en cada hidrógeno y en el oxígeno y se emplean 16 funciones gaussianas (GTO), entonces el número de estas cantidades a computar es del orden de $3^2 \times 16 = 144$. En general es $(\text{nro. de STO})^2 \times (\text{nro. de GTO})$ integrales de este tipo.

Así, nuestro objetivo estuvo dirigido a encontrar aproximantes para la función f_{ij} de tal forma que se reduzca el tiempo de cómputo, manteniendo la precisión.

2 RESULTADOS ANTERIORES

En trabajos anteriores se presentaron diferentes aproximaciones para el mencionado cálculo:

- ✓ Un primer aproximante para calcular $V_{ij}(\vec{R})$ fue establecido en (Cesco et al. 2008b). Este aproximante sólo se puede aplicar a los casos en que $\vec{R} \neq \vec{R}_i \neq \vec{R}_j$, más aún, cuando los vectores $\vec{R} - \vec{R}_i$ y $\vec{R} - \vec{R}_j$ no son colineales.

Un primer paso es hacer el cambio de variables $w = p(x)r$, lo que permitió reescribir la energía potencial como:

$$V_{ij}(\vec{R}) = \int_0^{\infty} \tilde{f}_{ij}(w) j_0(w) dw. \quad (7)$$

Siendo

$$\tilde{f}_{ij}(w) = \int_0^{\infty} e^{-x^2} g_{ij}(x) e^{-w^2 h_{ij}(x)} dx. \quad (8)$$

$$g_{ij}(x) = \exp\left(\frac{-\alpha_i^2 \alpha_j}{\alpha_i^2 + 4x^2 \alpha_j} |\vec{R}_i - \vec{R}_j|^2\right) \frac{x^3}{\sqrt{\alpha_i^2 + 4x^2 \alpha_j} \left| \alpha_i^2 (\vec{R} - \vec{R}_i) + 4x^2 \alpha_j (\vec{R} - \vec{R}_j) \right|} \quad (9)$$

$$h_{ij}(x) = \frac{(\alpha_i^2 + 4x^2 \alpha_j) x^2}{\left| \alpha_i^2 (\vec{R} - \vec{R}_i) + 4x^2 \alpha_j (\vec{R} - \vec{R}_j) \right|^2}. \quad (10)$$

En el trabajo (Cesco et al. 2008b) se pudo demostrar que

$$C' e^{-k'w^{2p}} \leq \tilde{f}_{ij}(w) \leq C e^{-kw^2}. \quad (11)$$

Con estas acotaciones se propone como aproximante:

$$Ap_{ij}(w) = C_0 \exp(-C_1 w^2). \quad (12)$$

Para calcular las constantes C_0 y C_1 se utiliza interpolación en dos puntos, imponiendo las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} Ap_{ij}(0) &= \tilde{f}_{ij}(0) \\ Ap_{ij}(w_1) &= \tilde{f}_{ij}(w_1) \end{aligned} \quad (13)$$

Además, se estudió como truncar la integral impropia en el cálculo de $V_{ij}(\vec{R})$ con ello

quedó definida la aproximación así

$$V_{ij}(\bar{R}) = \int_0^\infty \tilde{f}_{ij}(w) j_0(w) dw \cong \int_0^L C_0 \exp(-C_1 w^2) j_0(w) dw. \quad (14)$$

- ✓ En un segundo trabajo (Cesco et al. 2008a) con la intención de separar variables en $V_{ij}(\bar{R})$, (3), se definió la función

$$F(q) = \int_0^\infty dr \int_0^\infty f_{ij}(x, r) j_0(qr) dx. \quad (15)$$

en donde la función j_0 no depende de x y se probó:

Teorema: Existe un único Q que satisface $V_{ij}(\bar{R}) = F(Q)$.

Con lo cual se logra aproximar

$$V_{ij}(\bar{R}) \approx \int_0^\infty j_0(Qr) \left(\int_0^\infty f_{ij}(x, r) dx \right) dr. \quad (16)$$

Para determinar el valor de Q se retoma la equivalencia dada en (7) y se considera la sucesión Q_N obtenida de resolver las ecuaciones

$$\sum_{n=0}^N \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} \tilde{f}_{ij}(w) j_0(w) dw = F_N(q). \quad (17)$$

donde

$$F_N(q) = \sum_{n=0}^N \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} \hat{f}_{ij}(w, q) j_0(w) dw. \quad (18)$$

Se probó que la sucesión Q_N converge al valor buscado Q .

- ✓ Actualmente se está estudiando una nueva aproximación (Cesco et al. 2010) en cual se escribe a \tilde{f}_{ij} como una combinación lineal finita de funciones de Laguerre, es decir.

$$\tilde{f}_{ij}(w) = \sum_{k=0}^M c_k L_k(w). \quad (19)$$

Siendo

$$c_k = \int_0^\infty \tilde{f}_{ij}(w) L_k(w) dw. \quad (20)$$

y

$$L_k(w) = e^{-w} P_k(w). \quad (21)$$

con $P_k(w)$ los polinomios ortogonales de Laguerre. Así resulta

$$V_{ij}(\vec{R}) \approx \sum_{k=0}^M c_k \int_0^{\infty} L_k(w) j_0(w) dw \quad (22)$$

Donde

$$\int_0^{\infty} L_k(w) j_0(w) dw \quad (23)$$

pueden calcularse de manera exacta.

3 COMPARACION DE METODOS

3.1 Ejemplos analizados

En este apartado se muestran los valores obtenidos con estas aproximaciones en tres diferentes moléculas.

En todos los métodos se utilizó la integración de Gauss-Legendre. En las aproximaciones cuando fue necesario evaluar la función \tilde{f}_{ij} se utilizaron 40 puntos. Los resultados fueron calculados utilizando el lenguaje MatLab.

A los fines de minimizar los errores numéricos en el cómputo de las integrales numéricas impropias donde interviene la función $j_0(w)$, ocasionados por su oscilación, las mismas se realizan particionando el intervalo entre dos ceros consecutivos de la función $\text{sen}(w)$:

$$\int_0^{\infty} f(w) j_0(w) dw = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} f(w) j_0(w) dw \quad (24)$$

Ejemplo 1: Molécula del Agua

$$R = (0, 1.4296, 1.1124) \quad R_i = (0, -1.4296, 1.1142) \quad R_j = (0, -0.1342, -0.1044)$$

$$\alpha_i = 1, \alpha_j = 2.7$$

Valor exacto=0.08752189387105

| | Valor aproximado | Error relativo |
|----------|------------------|----------------|
| Método 1 | 0.08752191263906 | 2.1 e-07 |
| Método 2 | 0.08752186943473 | 2.8e-07 |
| Método 3 | 0.08752149132235 | 4e-06 |

Table 1: valores de la molécula del agua.

Ejemplo 2: Molécula de Hidruro de Litio

$$R = (0, 0, 1.5196) \quad R_i = (0, 0, -1.5196) \quad R_j = (0, 0, -1.98841) \quad \alpha_i = 3.1021 \quad \alpha_j = 0.4342$$

Valor exacto = 0.20186986117236

| | Valor aproximado | Error relative |
|----------|------------------|----------------|
| Método1 | 0.20187160196478 | 1.0e-05 |
| Método 2 | 0.20187513343097 | 2.0e-05 |
| Método 3 | 0.20195962831235 | 4e-04 |

Table 2: valores de la molécula del hidruro de litio.

Ejemplo 3: Molécula de $H3^+$

$$R = (0, -0.8, 1.4) \quad R_i = (0, 0, 0) \quad R_j = (0, 0, 1.4) \quad \alpha_i = 1.4 \quad \alpha_j = 0.7$$

Valor exacto= 0.44343073261607

| | Valor Aproximado | Error relativo |
|----------|------------------|----------------|
| Método1 | 0.44356454129617 | 3e-04 |
| Método 2 | 0.45616419340033 | 2e-02 |
| Método 3 | 0.44343283596405 | 4e-06 |

Table 3: valores de la molécula $H3^+$.

3.2 Tiempos empleados en el cómputo de las aproximaciones

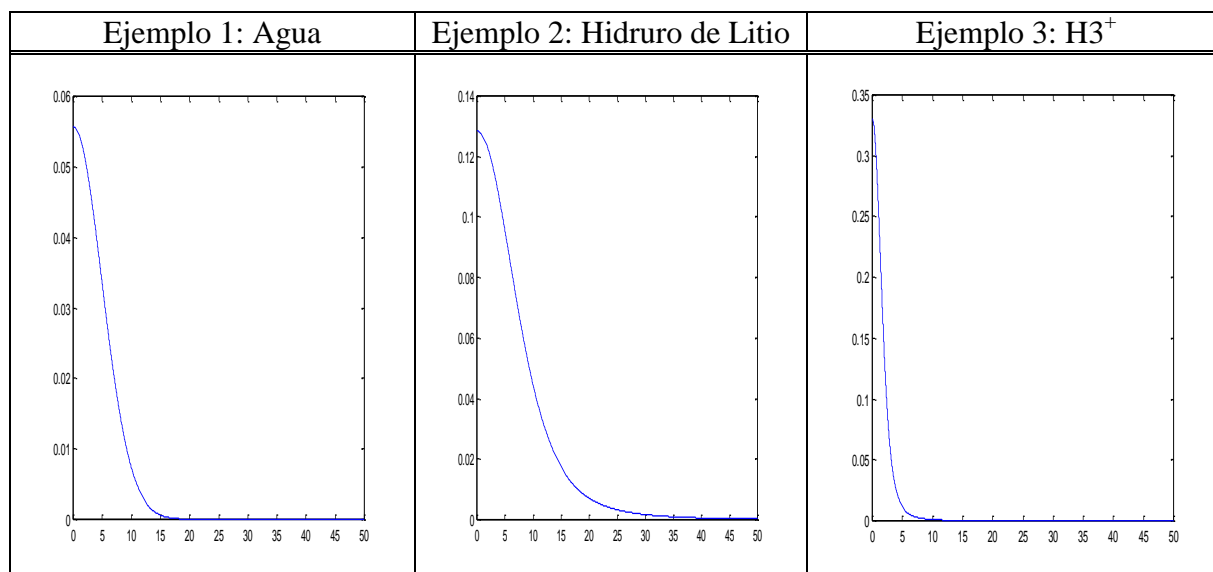
En la siguiente tabla se muestra la reducción en el tiempo de cálculo de las aproximaciones en relación con el empleado para lograr el valor exacto.

| | Reducción |
|----------|-----------|
| Método1 | 89% |
| Método 2 | 60% |
| Método 3 | 10% |

Table 4: tiempos de cómputo

3.3 Tabla con gráficos de la función \tilde{f}_{ij} .

En la siguiente tabla se muestran los gráficos de la función \tilde{f}_{ij} a fin de mostrar el decaimiento del integrando de $V_j(\vec{R})$

Table 5: Gráfico de \tilde{f}_{ij}

3.4 Algunas ventajas y desventajas de los métodos mencionados.

Método 1:

Ventajas

- ✓ Este modelo proporciona buenos resultados numéricos con pocas evaluaciones de la función \tilde{f}_{ij} .
- ✓ Importante reducción del tiempo de cálculo.

Desventajas

- ✓ No se puede aplicar a todos los casos.

Método 2:

Ventajas

- ✓ Con este método se obtienen buenos resultados, en cuanto a la precisión, con pocos puntos de integración.
- ✓ Con esta versión de aproximación el cálculo resultante está desacoplado.
- ✓ Este aproximante se puede aplicar a todas las moléculas.

Desventajas

- ✓ Pero para la aplicación de este método se debe calcular previamente el valor de Q , el cual se obtiene como límite de una sucesión (8). La obtención de este valor es costosa en tiempo cómputo.

Método 3:

Ventajas

- ✓ Provee resultados numéricos comparables con los otros
- ✓ Supera a los anteriores en moléculas, como el ejemplo 3, que presentan integrandos con rápido decaimiento (Table 5).
- ✓ Este aproximante se puede aplicar a todas las moléculas

Desventajas

- ✓ El tiempo de cómputo es alto, casi comparable con el tiempo que insume el cálculo exacto de $V_{ij}(\vec{R})$.

4 CONCLUSIONES

Para las tres aproximaciones encontradas podríamos hacer las siguientes recomendaciones:

- ✓ Utilizar el método 1 todos los casos en los que es posible, pues es el más rápido en tiempos de cálculos y obtiene resultados admisibles en cuanto a la precisión.
- ✓ Si el modelo a computar presenta un integrando con comportamiento de decaimiento rápido, como el del ejemplo 3, (Table 5), es recomendable la utilización del método 3.
- ✓ La utilización del método 2 se puede utilizar en los casos en que no es aplicable el método 1.

Estamos estudiando nuevas formas de calcular el valor de Q , necesario en el Método 2, como también revisando el método de integración numérica para la propuesta 3; con el objetivo de hacerlos más competitivos en relación al tiempo de cómputo.

REFERENCIAS

- Cesco, J. , Denner, C., Pérez, J., Rosso, A., Un nuevo cálculo para la energía de repulsión donde intervienen orbitales 1s tipo Slater y tipo Gaussianos. *Unión Matemática Argentina*, 2008a.
- Cesco, J. , Denner, C., Rosso, A., Estimación de parámetros en una aproximación para el cálculo de la energía potencial de repulsión. *Unión Matemática Argentina*, 2008b.
- Cesco, J. , Denner, C., Pérez, J., Rosso, A., Taurian ,O. El uso de funciones de Laguerre en la aproximación de ciertas integrales multicéntricas. *Unión Matemática Argentina*, 2010.
- Shavitt, I. , Karplus, M., Gaussian-Transform Method for Molecular Integrals .I. Formulation for Energy Integrals *The Journal of Chemical Physics*, 43, (1965).