

ESTUDIO TEORICO DE LA MOLECULA
DE HIDROGENO
CALCULO AB-INITIO

* N. QUITIÁN (Dr. Sc.).

Departamento de Química - Universidad
Nacional de Colombia - Bogotá, D. E.

SINOPSIS

Utilizando la técnica LCGO-SCF-MO (Combinación Lineal de los Orbitales Moleculares en Orbitales Gaussianos, en el método del Campo Auto-Coherente), se determinaron las energías de orbital, la energía electrónica total, la energía de repulsión nuclear y la energía de Hartree-Fock de la molécula de hidrógeno en su estado fundamental, mediante un cálculo *ab initio* y utilizando una base de funciones gaussianas. Los orbitales moleculares fueron desarrollados en términos de una función $1s$ contraída por átomo de hidrógeno, obtenida por la minimización de los coeficientes y de los exponentes de los orbitales gaussianos para el átomo aislado. Los resultados obtenidos nos permiten afirmar que la base molecular mejora sensiblemente los resultados, acercándose más al límite de Hartree-Fock.

ABSTRACT

Using the LCGO-SCF-MO (Linear Combination of Gaussian Orbitals-Self Consistent Field-Molecular Orbitals), orbital energies,

* Profesor Asociado. Sección de Físicoquímica. Departamento de Química U. N.

total electronic energy, nuclear repulsion energy and Hartree-Fock energy were calculated for the hydrogen molecule in its ground state. The calculation was ab-initio using a gaussian function basis. The molecular orbitals were developed in terms of a 1s function contracted per hydrogen atom. This function was obtained by coefficient and exponent minimization of the gaussian orbitals for the isolated hydrogen atom. The results show that the molecular basis substantially improves the results giving a close approach to the Hartree-Fock limit.

INTRODUCCION

En el Departamento de Química de la Universidad Nacional se desarrolla un programa de investigación relacionado con los aspectos teóricos de la química estructural. Nuestra contribución en este campo está centrada en cálculos *ab initio* (se tiene en cuenta todos los electrones del sistema) en Química Cuántica Molecular.

Dentro de esta óptica, este trabajo marca el punto de partida, el cual nos permite poner en evidencia la bondad de la base atómica utilizada en cálculos de esta naturaleza.

Nuestras investigaciones posteriores serán dirigidas hacia cálculos más sofisticados dentro del marco de la Química Cuántica del Estado Sólido. Nuestro interés es el de la determinación de magnitudes estructurales tales como factores de estructura, densidades electrónicas y estructura de bandas de cristales moleculares.

En mecánica ondulatoria, el estado de un sistema de partículas es descrito por una función de onda que es solución de una ecuación diferencial de valores propios, llamada ecuación de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

donde ψ es la función de onda utilizada, E es un valor propio y H el Hamiltoniano total.

En la aproximación LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), los orbitales moleculares pueden siempre desarrollarse según funciones atómicas χ_p asociadas a los diferentes átomos de la molécula:

$$\phi_j = \sum_{p=1}^N C_{jp} \chi_p \quad (2)$$

donde N es el número total de funciones atómicas en la base utilizada. Como las funciones χ_p se suponen conocidas, los coeficientes

C_{jp} se obtienen por el proceso variacional de McDonald que conduce a resolver la ecuación secular:

$$\sum_p C_{jp} (h_{pq} - E_j S_{pq}) = 0 \quad (3)$$

El determinante secular nos da los valores de las energías E_j :

$$\text{con } \begin{vmatrix} h_{pq} - E_j S_{pq} \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

$$h_{pq} = \int \chi_p^{(j)} H^{(j)} \chi_q^{(j)} d\tau_j$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^{(j)} \chi_q^{(j)} d\tau_j$$

La escogencia de las funciones atómicas que intervienen en los desarrollos anteriores, es evidentemente arbitraria. Como la forma analítica de las funciones de Hartree-Fock no es conocida, se utiliza la base de orbitales del tipo de Slater (STO):

$$\psi_n = R_{ns}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5)$$

Estos orbitales son buenas aproximaciones de los orbitales de Hartree-Fock y satisfacen la ecuación (1).

El problema principal de los orbitales de Slater reside en el hecho de que los orbitales que tienen la misma parte angular, no son ortogonales entre sí. Por otra parte, el cálculo de las integrales bielectrónicas entre varios centros, es muy difícil en esta base, debido a que el producto de dos orbitales de Slater no es una función de Slater. Por esta razón, desde hace algún tiempo, varios autores se han esforzado en introducir una nueva base que facilita los cálculos en Química Cuántica, y es la denominada base de funciones gaussianas, la cual permite igualmente desarrollar tanto los orbitales atómicos como los orbitales moleculares o cristalinos.

Una función gaussiana centrada en A tiene la forma analítica siguiente:

$$\chi_{lmn} [\alpha, (\underline{r}, \underline{A}), l, m, n] = N \alpha (x-A_x)^l (y-A_y)^m (z-A_z)^n \quad (6)$$

$$\exp \left\{ -\alpha [(x-A_x)^2 + (y-A_y)^2 + (z-A_z)^2] \right\}$$

donde N es una constante de normalización, el exponente α es un parámetro variacional y l, m, n son números enteros que definen el tipo de orbital.

Con el fin de poner en evidencia la influencia de la contracción sobre las bases gaussianas, se estudió el estado fundamental de la molécula de hidrógeno en su posición de equilibrio (1.400881 u. a.).

En un cálculo SCF, el número de integrales bielectrónicas a determinar es proporcional a la cuarta potencia del número de funciones atómicas utilizadas.

En este trabajo, cada orbital atómico 1s fue desarrollado en una combinación lineal de tres funciones de Gauss, en las bases 3s-Op de Clementi [1, 2] y la base STO-nG de Hehre-Stewart-Pople [3, 4] o base HSP (con $n = 3$ y 4). Los coeficientes LCAO y los orbitales atómicos fueron determinados desarrollando los orbitales moleculares en una combinación lineal de funciones gaussianas con coeficientes fijos y utilizando el método SCF. El conjunto de estos nuevos orbitales preatómicos define la base contraída. Los coeficientes y los exponentes fueron determinados ya sea mediante un cálculo SCF para el átomo libre [5] o bien por la técnica de mínimos cuadrados aplicada a las funciones hidrogenoides de Slater [3, 4].

Los elementos de la matriz H_{pq} del operador monoeléctrico en la base de orbitales atómicos, se expresan en términos de integrales sobre los operadores nucleares H_{pq}^N y sobre los operadores de Coulomb pq/rs y de Cambio pr/qs :

$$H_{pq} = H_{pq}^N + \sum_{j,r,s} C_{jr} C_{js} [2(pq/rs) - 1/2(pr/qs)] \quad (7)$$

con

$$H_{pq}^N = \int \chi_p^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \right) \chi_q \, d\tau$$

$$pq/rs = \iint \chi_p^*(i) \chi_q(i) \frac{1}{r_{ik}} \chi_r(k) \chi_s(k) \, d\tau$$

$$pr/qs = \iint \chi_p^*(i) \chi_r(k) \frac{1}{r_{ik}} \chi_q(i) \chi_s(k) \, d\tau$$

donde Δ_1 es el Laplaciano para el electrón i , m la masa del electrón

y $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ($h =$ constante de Planck).

Los elementos de la matriz H_{pq} dependen de las incógnitas del problema que son los coeficientes C_{jp} de las funciones atómicas. La resolución de este sistema es necesariamente iterativa.

En la base de Clementi, los coeficientes de la contracción y los exponentes de los orbitales obtenidos para átomos de hidrógeno aislados [2], se dan en la tabla I.

TABLA I

Coefficientes de contracción y exponentes de los orbitales para el átomo de hidrógeno aislado y en la base de Clementi.

FUNCION	COEFICIENTES	EXPONENTES
1s	$C_1 : 0.64769410$	$\alpha_1 : 0.15137400$
	$C_2 : 0.40788963$	$\alpha_2 : 0.68127700$
	$C_3 : 0.07047993$	$\alpha_3 : 4.50038000$

El desarrollo de estos cálculos permite obtener los correspondientes valores de las energías para la molécula de hidrógeno en su estado fundamental. Los resultados se muestran en la tabla II, junto con los encontrados en la literatura.

CONCLUSIONES

La tabla II permite hacer una comparación directa entre los resultados de este trabajo y los dados por la literatura para la molécula de hidrógeno en su posición de equilibrio. Es verdaderamente sorprendente la forma como la base molecular (HSP) mejora sensiblemente los resultados. En lo que respecta a la energía total, vemos cómo los resultados de este trabajo están muy cerca del límite de Hartree-Fock (-1.13 u. a.). Esto sugiere que el uso de una base más extendida, como por ejemplo STO-6G, podría mejorar notablemente los resultados.

A excepción de los resultados obtenidos por la técnica de Interacción de Configuración, todos los demás resultados tienen el mismo orden de magnitud. Esto es debido posiblemente al hecho de que en dicho método se tiene en cuenta la correlación electrónica, mientras que en los demás no.

El uso de funciones gaussianas no solamente da buenos resultados, sino que también disminuye y facilita los cálculos.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar sus agradecimientos a los profesores Georges Leroy y Jean-Marie André, del Laboratorio de Química Cuántica de la Universidad Católica de Lovaina (Bélgica), por su cooperación en la realización de una parte de este trabajo.

TABLA II

Energías SCF de la molécula de hidrógeno (u.a.)^{*}.

METODO	Energía del primer orbital no ocupado	Energía del orbital doblemente ocupado	Energía electrónica	Energía de repulsión nuclear	Energía total	Potencial de Coulomb.
LCGO-SCF-MO (Base 3s-Op)	0.39750611	-0.61586798	-1.79854190	0.71383647	-1.08470543	0.56780994
LCGO-SCF-MO (Base STO-3G)	0.39644769	-0.61890041	-1.80700203	0.71383647	-1.09316556	0.56920121
(Base STO-4G)	0.39679875	-0.61989715	-1.80946674	0.71383647	-1.09563027	0.56967244
JAMES-COOLIDGE [6]					-1.09500353	
LCAO-MO [7]					-1.09737742	
INTERACCION DE CON- FIGURACION [8]			-1.71810000	0.59940000	-1.11870000	
LCAO-SCF-MO (Base STO-3s + p) [9]					-0.93960000	**
G. COLLET [10]	0.39750600	-0.61580000			-1.08655860	

* Unidades atómicas.

** Este valor es obtenido a partir de : $E_{total} = E_{disociación} + E_{átomo} + E_{vibracional}$ del punto cero; y para una distancia de equilibrio de 1.425 Angstrom.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. CLEMENTI Y D. E. DAVIS. *J. Comput. Phys.*, 1, 223-232 (1967).
- [2] A. VEILLARD, B. ROOS, E. CLEMENTI Y C. SALEZ. *IBMOL*, Versión 4, *Special IBM technical report*, San José, California IBM research laboratory (1968).
- [3] W. J. HEHRE, R. F. STEWART Y J. A. POPLE. *J. Chem. Phys.*, 51, 2657-2664 (1969).
- [4] W. J. HEHRE, W. A. LATHAN, R. DITCHFIELD, M. D. NEWTON Y J. A. POPLE. Ab-initio SCF-MO calculations on organic molecules. *GAUSSIAN 70*, Q.C.P.E., 236.
- [5] S. HUZINAGA. *J. Chem. Phys.*, 42, 1293-1302 (1965).
- [6] H. F. JAMES Y A. S. COOLIGE. *J. Chem. Phys.*, 1, 825-827 (1933).
- [7] C. A. COULSON. *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1479-1481 (1937).
- [8] S. BRATS "Colloque International sur le calcul des fonctions d'ondes moléculaires". Edition du C. N. R. S., Paris (1958).
- [9] A. C. HOPKINSON, N. K. HOLBROOK, K. YATES E I. G. CSIZMADIA. *J. Chem. Phys.*, 49, 3596-3601 (1968).
- [10] G. COLLET. Mémoire de Licence - Laboratoire de Chimie Quantique - Université Catholique de Louvain (Belgique) (1970).