

DETERMINACION DE LOS PARAMETROS MOLECULARES ESPECTROSCOPICOS DE LOS SISTEMAS LiH, Li₂ Y BH EN UNAS APROXIMACIONES HARTREE-FOCK GENERALIZADAS

A.L. GONZALEZ-GUERRA, L. DORESTE-SUAREZ, J.
GARCIA-RUBIANO

Departamento de Física, U.L.P.G.C.
LAS PALMAS DE GRAN CANARIA, España

P. FERNANDEZ-SERRA

Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C.,
Serrano, 113-bis, 28006 MADRID, España

Abstract

In this paper the potential energy curves, as well as several molecular constants for the electronic ground state of the LiH, Li₂, and BH molecules are determined by using a DZ+dp basis set and two different Extended Hartree-Fock models: The Half Projected Hartree-Fock model (HPHF) on the Omega function (GVB-type). The results obtained by both methods are analyzed and compared.

Resumen

En este trabajo se calculan las curvas de energía potencial así como varias constantes moleculares para el estado electrónico fundamental de las moléculas de LiH, Li₂ y BH utilizando una base DZ+dp y dos modelos Hartree-Fock Generalizados diferentes: el modelo Hartree-Fock semiproyectado (HPHF) y el modelo de la función Omega (tipo Valence bond Generalizado). Se analizan y comparan los resultados obtenidos por ambos métodos.

1. INTRODUCCION

Uno de los principales objetivos de los métodos *ab initio* es el cálculo de las hipersuperficies de energía para los sistemas moleculares. Es este trabajo, se determinan las curvas de potencial de los estados fundamentales para las moléculas de Li, Li₂ y BH mediante dos métodos del tipo Hartree-Fock Extendido: el método Hartree - Fock semiprojectado [1-3] y el método de la función Omega [4-8], que introducen diferentes correcciones de la energía de correlación no dinámica. Las bases empleadas son del tipo doble zeta con orbitales de polarización que fueron parcialmente optimizadas mediante el modelo Hartree - Fock Restringido (RHF).

El método HPHF es una aproximación simple que tiene en cuenta los efectos de correlación electrónica. Para cualquier sistema electrónico con un número par de electrones, la función de onda HPHF se construye mediante dos determinantes de Slater formados por orbitales diferentes para espines diferentes (DODS). Esta función permanece invariante bajo cualquier transformación unitaria [9], por tanto no hay restricción para que los orbitales moleculares satisfagan el teorema de paridad [10], es decir, que sean *orbitales correspondientes*. Esta propiedad permite obtener de forma sencilla la función HPHF de dos ecuaciones de autovalores del tipo Roothaan utilizando los *orbitales correspondientes* [11]. De hecho, se pueden deducir dos operadores globales HPHF que además sólo son ligeramente más complicados que los del método Hartree - Fock No Restringido (UHF).

Para sistemas con un número par de electrones, la función de onda Omega se construye como una combinación lineal de 2ⁿ determinantes de Slater formados por DODS, siendo *n* el número de pares electrónicos del sistema. Esta función no es invariante ante transformaciones unitarias aplicadas a los MO y, por tanto, están univocamente determinadas. Esto implica que no se pueden utilizar simples ecuaciones de autovalores y que, por tanto, será preciso utilizar distintos operadores para cada MO. Sin embargo, hasta ahora en todos los cálculos para la determinación de la función Omega se ha empleado un procedimiento variacional basado en la linearización de un sistema de ecuaciones obtenido de correcciones del MO de partida con el espacio virtual.

Recientemente, el método HPHF se aplicó a algunos casos interesantes. Olivella y Salvador [12] realizaron cálculos HPHF- MINDO/3 de sistemas birradicales. Bone y Pulay [13] utilizaron orbitales naturales HPHF como inicialización de cálculos de interacción de configuraciones del espacio activo completo (CAS). Finalmente, también se han realizado análisis de las

múltiples soluciones HPHF [14] así como de la aplicación del modelo al cálculo directo de estados excitados [15].

Por otra parte, el método Omega aplicó recientemente a una pequeña molécula poliatómica: el BeH₂ [16] y se localizaron orbitales moleculares localizados en cada átomo de cada enlace químico. En este caso, la función de onda es equivalente a una Función de Enlace de Valencia correspondiente a una estructura simple. Además, en esta molécula, se obtienen varias soluciones Omega que corresponden a otras estructuras resonantes, y se puede definir una función Omega multiestructural (MSO).

En el apartado 2, describiremos las funciones HPHF y Omega, así como los procedimientos para obtenerlas. En el apartado 3, presentamos los cálculos de potencial y de parámetros espectroscópicos moleculares de las moléculas Li, Li₂ y BH.

2. METODO

2.1. La función HPHF

Para sistemas con un número par de electrones en estado singlete, la función Hartree - Fock semiprojectada se define como:

$$\Psi^{HPHF} = \hat{A}^H \hat{A} \Phi = \hat{A}^H (|a_1 \bar{b}_1 a_2 \bar{b}_2 \dots a_n \bar{b}_n|) \quad (1)$$

donde \hat{A} es el operador de antisimetrización de un producto DODS de spinorbitales (Φ) y \hat{A}^H es el (semi-) proyector sobre estados singletes definido por:

$$\hat{A}^H = \frac{1}{2} \left[1 + \prod_{i=1}^n \hat{P}_i \right] \quad (2)$$

siendo \hat{P}_i un operador que intercambia los orbitales en los pares ($a_i \bar{b}_i$).

Por tanto, la función HPHF (1) se puede escribir como:

$$\Psi^{HPHF} = \frac{1}{2} (|a_1 \bar{b}_1 a_2 \bar{b}_2 \dots a_n \bar{b}_n| + |b_1 \bar{a}_1 b_2 \bar{a}_2 \dots b_n \bar{a}_n|) \quad (3)$$

Los operadores \hat{A} y \hat{A}^H son hermiticos, idempotentes y conmutan entre sí, de forma que los cálculos de los elementos de matriz de energía se pueden simplificar considerablemente:

$$\langle \Psi^{HPHF} | \hat{H} | \Psi^{HPHF} \rangle = \langle \hat{A}^H \hat{A} \Phi | \hat{H} \hat{A}^H \hat{A} \Phi \rangle = \langle \hat{A} \Phi | \hat{H} | \Psi^{HPHF} \rangle \quad (4)$$

$$= \sqrt{2^n} \langle \Phi | \hat{H} | \Psi^{HPHF} \rangle \quad (5)$$

Se ha demostrado que la función HPHF cumple el teorema de Brillouin [9], y que además esta función es invariante ante transformaciones unitarias [9]. De estas propiedades, se deduce un procedimiento para determinar la función de onda HPHF [11] mediante los orbitales correspondientes. La MO - HPHF se puede obtener como autovectores de dos ecuaciones Hatree - Fock No Restrictada (UHF). La matriz HPHF - Fock para orbitales a_i , (se puede obtener otra expresión equivalente para los orbitales b_i intercambiando los índices a y b), es:

$$H^a = F^a + S(P^{ab} + P^{ba})S(E_{cross} - \Lambda E_{hphf}) + \quad (6)$$

$$+ \Lambda [SP^{ab}F^{ba}(I - P^{ab}S) + (I - SP^{ba})F^{ab}P^{ba}S] \quad (7)$$

donde F^a es la matriz UHF - Fock, S es la matriz de solapamiento entre las funciones base, P^{ab} es una matriz densidad cruzada entre orbitales correspondiente (P^{ba} es su autoadjunta), E_{hphf} es la energía total HPHF, E_{cross} es el término de energía cruzado entre ambos determinantes, Λ es el solapamiento entre los dos determinantes, I es la matriz identidad, y finalmente, F^{ab} y F^{ba} son una matriz Fock de cruce entre ambos conjuntos de orbitales y su autoadjunta.

Este procedimiento permite obtener la función de onda HPHF, sin demasiado coste computacional, utilizando una condición inicial adecuada [14].

2.2. La función Omega

Para sistemas con un número par de electrones, en estados singlete, la función Omega se define como:

$$\Psi^{Omega} = \hat{A}\hat{A}^O\Phi \quad (8)$$

donde \hat{A}^O es el proyector Omega sobre los estados singlete definido por:

$$\hat{A}^O = \prod_i \frac{1 + \hat{P}_i}{2} \quad (9)$$

Por tanto, la función Omega (5) se puede escribir como:

$$\Psi^{Omega} = \frac{1}{2^n} \left[1 + \sum_i \hat{P}_i + \sum_{j>i} \hat{P}_i \hat{P}_j + \sum_{k>j>i} \hat{P}_i \hat{P}_j \hat{P}_k + \dots \right] (|a_1 \bar{b}_1 a_2 \bar{b}_2 \dots a_n \bar{b}_n|) \quad (10)$$

El operador \hat{A}^O es hermitico e idempotente pero no commuta con el antisimetrizador. Sin embargo los elementos de matriz de energía se pueden escribir como

$$\langle \Psi^{Omega} | \hat{H} \Psi^{Omega} \rangle = \langle \hat{A} \hat{A}^O \Phi | \hat{H} \hat{A} \hat{A}^O \Phi \rangle = \sqrt{2n!} \langle \hat{A}^O \Phi | \hat{H} \Psi^{Omega} \rangle \quad (11)$$

Para determinar la función de onda Omega se ha utilizado un procedimiento basado en el Teorema Brillouin. En este procedimiento, dentro de cada iteración, los orbitales de partida (reales) se corrigen por orbitales del espacio virtual. [6], [7], [4].

Así, dos conjuntos de orbitales ocupados de partida (a_i^0 y b_i^0) de (8) se corrigen en términos de sus respectivos espacios virtuales:

$$a_i = a_i^0 + \sum c_{it}^a a_t^0$$

$$b_i = b_i^0 + \sum c_{it}^b b_t^0 \quad (12)$$

Introduciendo estas correcciones, la expresion de la energía se puede desarrollar en términos de elementos de matriz entre configuraciones fundamental, simplemente excitada, doblemente excitada, etc...

$$0 = \langle \Psi^{Omega} | (\hat{H} - E) \Psi^{Omega} \rangle = \langle \Psi_0 | (\hat{H} - E) \Psi_0 \rangle + \quad (13)$$

$$+ \sum_{it} 2c_{it}^a \langle \Psi_0 | (\hat{H} - E) \Psi_0^{a_i a_t} \rangle + \sum_{it} 2c_{it}^b \langle \Psi_0 | (\hat{H} - E) \Psi_0^{b_i b_t} \rangle + \quad (14)$$

$$+ \sum_{it, jv} c_{it}^a c_{jv}^a \left[\langle \Psi_0 | (\hat{H} - E) \Psi_0^{a_i a_t a_j a_v} \rangle + \langle \Psi_0^{a_i a_t} | (\hat{H} - E) \Psi_0^{a_j a_v} \rangle \right] + \quad (15)$$

$$+ \sum_{it, jv} c_{it}^a c_{jv}^b \left[\langle \Psi_0 | (\hat{H} - E) \Psi_0^{a_i a_t b_j b_v} \rangle + \langle \Psi_0^{a_i a_t} | (\hat{H} - E) \Psi_0^{b_j b_v} \rangle \right] + \quad (16)$$

$$+ \sum_{it, jv} c_{it}^b c_{jv}^b \left[\langle \Psi_0 | (\hat{H} - E) \Psi_0^{b_i b_t b_j b_v} \rangle + \langle \Psi_0^{b_i b_t} | (\hat{H} - E) \Psi_0^{b_j b_v} \rangle \right] + \dots (17)$$

donde $\Psi_0^{a_i a_t}$ es una función Omega monoexcitada in la que se ha reemplazado un orbital ocupado a_i^0 por uno virtual a_t^0 , (p.e. $\Psi_0^{a_i a_t b_j b_v}$ es uan función Omega biexcitada, en la que han sido sustituidos los orbitales ocupados a_i^0 y b_j^0 por los virtuales a_t^0 y b_v^0 , respectivamente). Diferenciando esta expresion respecto a cada coeficiente, obtenemos un sistema de ecuaciones no lineales de la forma:

$$0 = \langle \Psi_0 | (\hat{H} - E) \Psi_0^{a_i a_t} \rangle \quad (18)$$

$$+ \sum_{j,v} c_{jv}^a \left[\langle \Psi_0 | (\widehat{H} - E) \Psi_0^{a_i a_j a_v} \rangle + \langle \Psi_0^{a_i a_j} | (\widehat{H} - E) \Psi_0^{a_v} \rangle \right] + \quad (19)$$

$$+ \sum_{j,v} c_{jv}^b \left[\langle \Psi_0 | (\widehat{H} - E) \Psi_0^{a_i a_j b_v} \rangle + \langle \Psi_0^{a_i a_j} | (\widehat{H} - E) \Psi_0^{b_v} \rangle \right] + \dots \quad (20)$$

y,

$$0 = \langle \Psi_0 | (\widehat{H} - E) \Psi^{b_i b_t} \rangle \quad (21)$$

$$+ \sum_{j,v} c_{jv}^b \left[\langle \Psi_0 | (\widehat{H} - E) \Psi_0^{b_i b_j b_v} \rangle + \langle \Psi_0^{b_i b_j} | (\widehat{H} - E) \Psi_0^{b_v} \rangle \right] + \quad (22)$$

$$+ \sum_{j,v} c_{jv}^b \left[\langle \Psi_0 | (\widehat{H} - E) \Psi_0^{a_i a_j b_v} \rangle + \langle \Psi_0^{a_i a_j} | (\widehat{H} - E) \Psi_0^{b_v} \rangle \right] + \dots \quad (23)$$

para $i = 1, 2, \dots$, y $t = (n + 1), (n + 2), \dots$

Si los orbitales de partida están relativamente próximos a las soluciones, es decir los coeficientes son lo suficientemente pequeños, los términos de segundo orden y mayores, (12, 13) pueden ignorados. Así el sistema de ecuaciones no lineales (12) se convierte en lineal, y se pueden determinar de forma sencilla correcciones aproximadas. Los orbitales mejorados se introducen en la función de onda (8) y todo el procedimiento se repite hasta la autoconsistencia.

3. APLICACION A LAS MOLECULAS LiH, Li₂ Y BH

Hemos realizado cálculos HPHF y Omega sobre los estados fundamentales de tres moléculas pequeñas: LiH, Li₂ y BH. Como funciones de base para los orbitales moleculares se usaron un conjunto base gaussiano DZ de calidad y optimizado en el modelo RHF para cada sistema molecular a la distancia de equilibrio.

El solapamiento resultante entre los orbitales HPHF (orbitales correspondientes) y Omega tanto en el en equilibrio como a largas distancias para todos los sistemas estudiados reproducen el comportamiento ya observado para estos dos modelos en las referencias [3] y [16] mientras la HPHF sólo es capaz de desdoblar una de las capas en la Omega aparecen todas desdobladas tanto la capa de valencia (donde se introduce correlación alternante) como la capa interna en la que se introduce correlación *in - out*. Además en el caso de la Omega los orbitales de diferentes capas no son ortogonales entre si. Para los tres sistemas moleculares la solución HPHF elegida para estudiar la disociación

es la que mantiene la capa mas externa desdoblada mientras que en la interna el recubrimiento es prácticamente la unidad.

Como es bien sabido, en ambos modelos el desdoblamiento en la capa mas externa aumenta con la distancia internuclear.

En las figuras 1, 2 y 3 se muestran las curvas de energía potencial de moléculas calculadas con los métodos HPHF, RHF y Omega. Observamos que los modelos DODS proporcionan un comportamiento disociativo molecular correcto. Se observa que la aproximación proyectada no-ortogonalmente (modelo Omega) produce una vez más los mejores valores de energía. Así mismo, los orbitales moleculares en el modelo Omega que como se sabe [2], [16] son determinados univocamente se localizan perfectamente, los internos sobre los respectivos átomos y los de valencia en las posiciones de enlace. Repitiendo, así, lo reiteradamente observado, para la función Omega en todos los sistemas estudiados. Esta localización se observa igualmente en el modelo HPHF pero como se sabe dicha localización, en este modelo, es arbitraria ya que la función es invariante ante transformaciones unitarias [2].

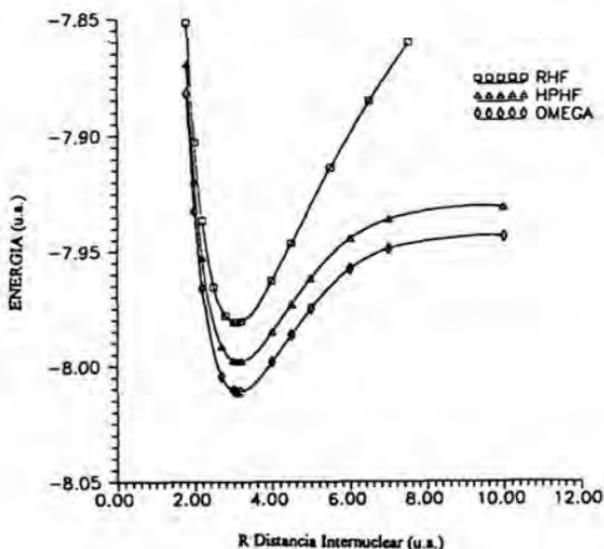


Figura 1. Curvas de energía Potencial para el estado fundamental del LiH.

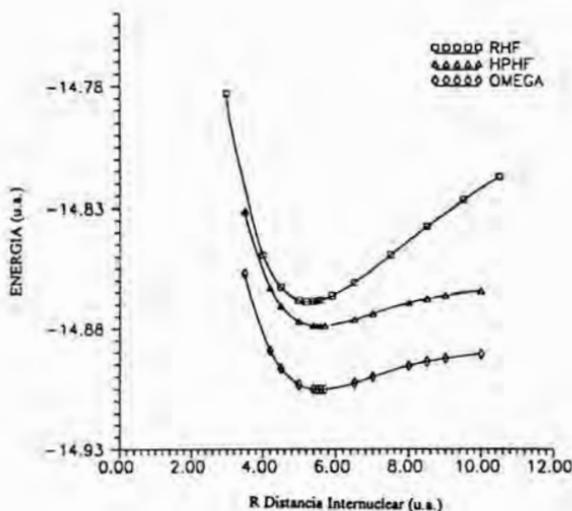


Figura 2. Curvas de energía Potencial para el estado fundamental del Li_2 .

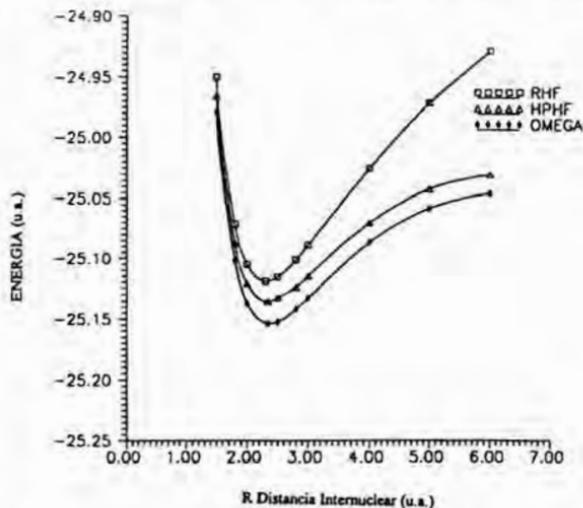


Figura 3. Curvas de energía Potencial para el estado fundamental del BH

Las constantes moleculares (constante de fuerza y anarmonicidad) fueron calculadas para la posición de equilibrio para todos los sistemas y en los distintos modelos, en la tabla 1 se muestran estos resultados así como resultados experimentales [17]. Los resultados obtenidos en los modelos generalizados son ligeramente peores que los obtenidos con un cálculo Hartree-Fock tradicional. En cierto sentido se mantiene lo ya expresado en la referencia [2] sobre la poca idoneidad de los modelos Hartree-Fock no Restringidos de Spin para explicar propiedades moleculares.

Table 1. Constantes espectroscópicas para el estado fundamental de las moléculas de LiH, Li_2 y BH.

Moléculas	Metodo	R_e (a.u.)	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$
LiH	RHF	3.071	1393.22	11.43
	HPHF	3.126	1272.19	17.17
	Omega	3.128	1271.58	17.10
	Exp.*	3.015	1405.65	23.20
Li_2	RHF	5.275	338.37	1.81
	HPHF	5.572	262.57	3.07
	Omega	5.609	261.06	2.90
	Exp.*	5.051	351.43	2.61
BH	RHF	2.305	2515.11	48.49
	HPHF	2.305	2143.22	39.54
	Omega	2.372	2324.62	67.06
	Exp.*	2.328	2366.90	49.39

* Referencia [17]

Referencias

- [1] Y. G. Smeyers, An. Fis. (Madrid), 67, 17, (1971)
- [2] Y. G. Smeyers, "Extended Hartree-Fock Models", in "Self-Consistent Field. Theory and Applications". Ed. by R. Carbó and M. Klobukowski (Elsevier. The Netherlands), 80-156 (1990).
- [3] Y. G. Smeyers, P. Fernández-Serra, and M. Belén Ruiz, "An application of the Halfprojected Hartree-Fock model to the direct determination of the

lowest singlet and triplet excited states of molecular systems", in "Strategies and Applications in Quantum Chemistry", Eds. M. Defrancischi and Y. Ellinger, Kluwer, Dordrecht (in press).

- [4] Y.G. Smeyers, G. Delgado-Barrio, L. Doreste-Suárez, J.M. Martín González and E. Ruiz-Egea, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **120**, 437 (1985).
- [5] Y.G. Smeyers, G. Delgado-Barrio, L. Doreste-Suárez and J.M. Martín-González, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **143**, 561 (1986).
- [6] Y.G. Smeyers, G. Delgado-Barrio, L. Doreste-Suárez and J.M. Martín-González, *Int. J. Quantum Chem.*, **34**, 1705 (1986).
- [7] Y.G. Smeyers, G. Delgado-Barrio, L. Doreste-Suárez, J.M. Martín-González and E. Ruiz-Egea, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **166**, 169 (1988).
- [8] L. Doreste-Suárez, J.M. Martín-González, Y.G. Smeyers and G. Delgado-Barrio, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **166**, 173 (1988).
- [9] Y.G. Smeyers and L. Doreste-Suárez, *Int. J. Quantum Chem.*, **7**, 687 (1973).
- [10] A.T. Amos and G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **263**, 483 (1961).
- [11] P.A. Cox and M.H. Wood, *Theor. Chim. Acta*, **41**, 269 (1976).
- [12] S. Olivella and J. Salvador, *Int. J. Quantum Chem.*, **37**, 713 (1990).
- [13] R.G.A. Bone and P. Pulay, *Int. J. Quantum Chem.*, **45**, 133 (1992).
- [14] V. Botella, O. Castaño, P. Fernández-Serra and Y.G. Smeyers, *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 497 (1994).
- [15] P. Fernández-Serra, V. Botella, Y.G. Smeyers, A. Galano and G. Delgado-Barrio, *Int. J. Quantum Chem.*, **54**, 305 (1995).
- [16] Y.G. Smeyers, A. González-Guerra, J. Martín-González and P. Fernández-Serra, *Int. J. of Quatum Chem.* **60**, 493-504.
- [17] K.P. Huber and G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. Constant of Diatomic Molecules", Wokingham: van Nostrand Reinhold Co., New York (1979).

G. DEL RE, R. BORELLI, M. DI DONATO

Cattedra di Chimica Teorica, Università Federico II, via Mezzocannone 4,
I-80134 NAPOLI, Italy.

Abstract

This paper consists of three parts. In the first, the main theoretical problems concerning the mechanism of electron transfer still open after the seminal work of Marcus are briefly reviewed. Emphasis is placed in particular on inner sphere mechanisms and their quantum formulation. The second part is devoted to ET in biological systems as distinct from solutions, with special emphasis on long-distance ET relayed by one or more structures acting as bridges. In the last part attention is focussed on the special case of proton-assisted ET, which appears to qualify as an interesting inner-sphere process in systems where the donor and the acceptor are connected by both H-bonds and covalent bridges. A computational evaluation obtained on a realistic model system containing several H-bonds is reviewed. The special conceptual tools needed for a significant theoretical analysis of an ET mechanism are summarized in the concluding section.

Riassunto

Questo lavoro consiste di tre parti. Nella prima vengono brevemente richiamati i problemi che riguardano il meccanismo del trasferimento elettronico (TE) ancora aperti dopo il lavoro fondamentale di Marcus. Si pone l'accento particolare sui meccanismi di sfera interna e la loro formulazione quantistica. La seconda parte è dedicata al TE nei sistemi biologici in quanto distinti dalle soluzioni, con speciale attenzione al TE a lunga distanza supportato da una o più strutture che agiscono come ponti. Nell'ultima parte si concentra l'attenzione sul caso speciale del TE assistito da protoni, che si propone come un interessante processo di sfera interna in sistemi in cui il donatore e l'accettore sono collegati sia da ponti idrogeno che da ponti covalenti. Si esamina una valutazione computazionale ottenuta su un modello realistico contenente diversi ponti idrogeno. Gli strumenti concettuali necessari per un'analisi teorica significativa di un meccanismo di TE sono ricapitolati nel paragrafo conclusivo.