

UN PROCEDIMIENTO VARIACIONAL DE LOCALIZACIÓN DE MO

APLICACIÓN A LAS MOLÉCULAS BeH_2 Y BH_3

Antonio L. González Guerra y Miguel Ángel Arnedo Ayensa

Departamento de Física. U.L.P.G.C.

Los cálculos ab-initio para sistemas moleculares se realizan generalmente dentro de la aproximación Hartree-Fock. Al utilizar la versión restringida de la misma, para el cálculo del estado fundamental de las moléculas, los orbitales moleculares (MO) que se obtienen resultan deslocalizados, y no reproducen la idea química de enlaces localizados y orientados. No obstante, al ser la función HF invariante ante transformaciones unitarias, se pueden obtener orbitales localizados mediante combinación lineal de los orbitales canónicos deslocalizados; mas esta localización es arbitraria. Por el contrario en el modelo de enlace de valencia (VB), se considera la molécula formada por átomos que se enlazan mediante parejas de electrones de la capa de valencia, pero esto no tiene justificación física.

Goddard y col. [1] utilizando un complicado formalismo basado en los grupos de simetrías obtuvo un conjunto de funciones de onda que de forma genérica llamó G1. Una de estas, la G1, en su aplicación a los sistemas moleculares, dio lugar a una generalización del modelo de enlace de valencia (GVB) en donde los orbitales moleculares son ahora determinados por procedimientos autoconsistentes. Su aplicación a sistemas moleculares suponía gran dificultad teniéndose que recurrir a la ortogonalidad fuerte. El modelo GVB se aplicó a pequeñas moléculas dando lugar a orbitales moleculares localizados variacionalmente.[2-5]

La función G1 fue obtenida por Smeyers y Col., [6] a partir de la función de onda HF, mediante proyectores que aniquilan en la función de onda, los términos que tenían igual función de spin dentro de una misma pareja de orbitales. El operador de proyección es conocido como Proyector Omega. La aplicación del modelo a pequeños sistemas atómicos y a la molécula de Hidruro de Litio se hizo por un procedimiento variacional basado en una generalización del Teorema de Brillouin.[7] En este procedimiento en contraste con los de Goddard no se requiere imponer la restricción de Ortogonalidad Fuerte. En los resultados, al igual que en los Goddard, se intuía cierta capacidad para explicar el enlace.[8-11]

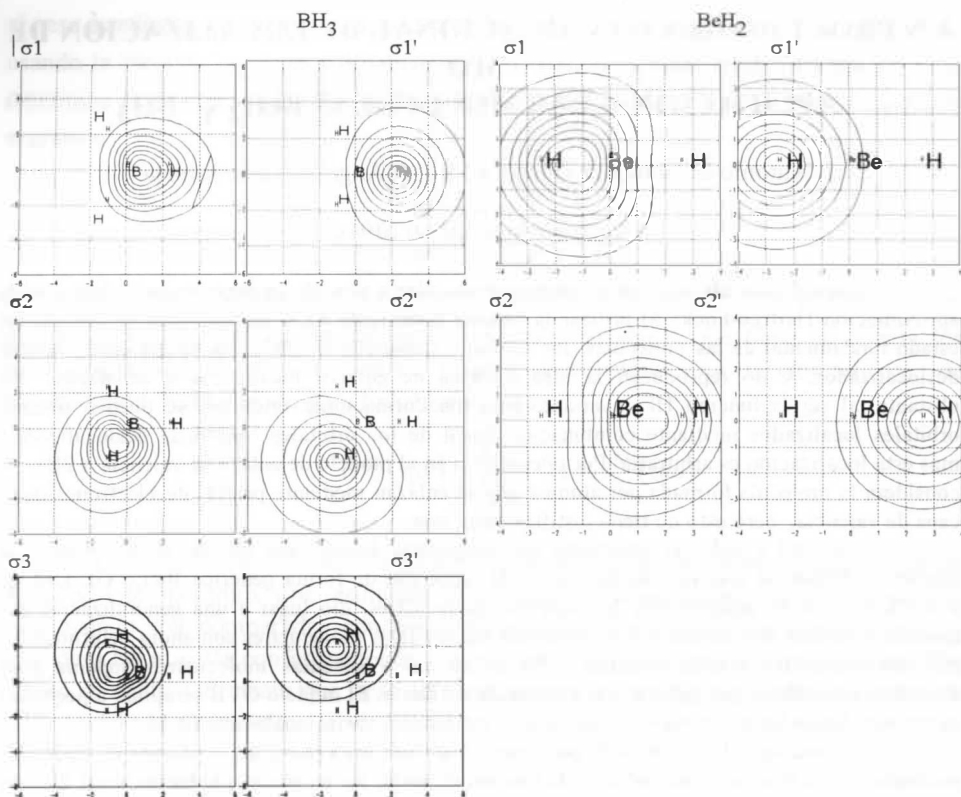
En el presente trabajo se generaliza el procedimiento para poder estudiar sistemas moleculares de múltiples centros, y, de esta forma observar si el modelo es capaz de explicar adecuadamente la direccionalidad de los enlaces. Se aplica el procedimiento al estudio de los sistemas moleculares moleculares BeH_2 y BH_3 obteniéndose buenos resultados.

El modelo explica la geometría de ambas moléculas en términos de orbitales moleculares localizados univocamente y orientados en las direcciones de enlace. Resultando así que de una función de onda MO proyectada, se obtiene variacionalmente resultados concordantes con la idea química de enlace.

Un análisis de la función de onda resultante revela que mantiene todas las capas desdobladas, introduciendo así correlación In-Out en la capa K y correlación alternante en la capa de valencia.

Se calculan también las curvas para la disociación simétrica y asimétrica para la molécula de dihidruro de berilio y de los resultados se deduce que el modelo predice, adecuadamente la disociación de la misma.

Orbitales de la Capa de Valencia (equilibrio)



Bibliografía

- 1 W. A. Goddard III, Phys. Rev. , **157**, 73-80 (1967), **157** , 81-93 (1967)
- 2 R. C. Ladner and W. A. Goddard III, J. Chem. Phys. , **51**, 1073-1087 (1969)
- 3 W. J. Hunt, P. J. Hay and W. A. Goddard III, J. Chem. Phys. , **57** , 738-748 (1972)
- 4 E. A. Carter and W. A. Goddard III, J. Chem Phys., **86**, 862 (1987); *ib.*, **88**, 3132 (1988)
- 5 R. J. Blint and W. A. Goddard III J. Chem. Phys. **57** 5296-5310 (1972)
- 6 Y. G. Smeyers, G. Delgado Barrio, L. Doreste Suárez, J. Martín González and E. Ruiz Egea , J. Mol. Struct.(Theochem) **120** 437-441 (1985)
- 7 R. Lefebvre and Y.G. Smeyers Y. J. Quantum Chem. **1**, 403-419 (1967)
- 8 Y. G. Smeyers, G. Delgado Barrio, L. Doreste Suárez, J.M. Martín González, J. Mol. Struct. (Theochem) **143** 561-564 (1986)
- 9 Y. G. Smeyers, G. Delgado Barrio, L. Doreste Suárez, J.M. Martín González, Y. J. Quantum Chem., **34** , 1705-1712 (1986)
- 10 Y. G. Smeyers, G. Delgado Barrio, L. Doreste Suárez, J.M. Martín González and E. Ruiz Egea J. Mol. Struct.(Theochem) **166** 169-172 (1988) ; L. Doreste Suárez, J.M. Martín González, Y. G. Smeyers, and G. Delgado Barrio , J. Mol. Struct. (Theochem) **166** 173-180 (1988)
- 11 Y. G. Smeyers. Extended Hartree-Fock Models (Review), Self-Consistent-Field Theory and Application. Elsevie-Sciencie. Amsterdam (1990)