



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

UN EJEMPLO DE CALCULOS AB-INITIO
INCLUYENDO INTERACCION DE CONFIGU-
RACIONES, LA MOLECULA DE HIDROGENO.

T E S I S

Que para obtener el título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

JOSE LUIS MORALES PEREZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1978
ABO M.T. RAMA 293
FECHA _____
PROC _____
S _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	<u>FCO. JAVIER GARFIAS AYALA</u>
VOCAL	<u>GUILLERMO DEL CONDE PONTONES</u>
SECRETARIO	<u>ANDONI GARRITZ RUIZ</u>
1er.SUPLENTE	<u>JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS</u>
2do.SUPLENTE	<u>CARMEN VAREA GILABERT</u>

Sitio donde se desarrolló el tema:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
FACULTAD DE QUIMICA
U.N.A.M.

Nombre completo y firma del sustentante:

JOSE LUIS MORALES PEREZ

Morales

Nombre completo y firma del asesor del tema:

GUILLERMO DEL CONDE PONTONES

Guillermo del Conde Pontones

CONTENIDO.

Referencias Generales	Pag.
Sinopsis	1
Capítulo I. Método de Cálculo y Aproximaciones Involucradas.	2
Capítulo II. Expresión de la Energía en Términos de Inte- grales Básicas.	5
Capítulo III. Método de Inte- racción de Configuraciones.	11
Resultados y Conclusiones	17
Apéndice I. Teorema sobre Gaussianas.	20
Apéndice II. Programa de Com- putadora Elaborado.	22
Referencias.	26

Agradecimientos.

Al profesor Guillermo del Conde por su ayuda y supervisión durante la realización de este trabajo.

A todos aquellos que colaboraron con opiniones y sugerencias.

A la Sra. Irma Vigil de Aragón por la preparación del manuscrito.

Al personal del C.S.C. de la U.N.A.M.

Referencias Generales.

1. Richards, W.G. y Horsley, J.A., Ab-Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists. Oxford University Press, 1970.
2. Roothaan, C.C.I., Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960).
3. Schaefer, H.F., The Electronic Structure of Atoms and Molecules, Addison Wesley Pub. Co., Reading, Massachussets (1972).
4. Del Conde, G., Ab-Initio Calculations on Small Molecules, Ph.D. Thesis, Univ. of Birmingham, Birmingham, England (1974).
5. Lang, S., Linear Algebra, Addison Wesley Pub. Co., Reading, Massachussets (1972).

SINOPSIS

El presente trabajo está dividido en tres capítulos, en el primero de ellos se describen cualitativamente, el método de cálculo y las aproximaciones involucradas. En el capítulo dos, se obtiene la expresión para la energía electrónica en términos de integrales básicas. El capítulo tres contiene una descripción breve del método de interacción de configuraciones y su aplicación a la molécula de hidrógeno. Finalmente se presentan los resultados y conclusiones del trabajo.

Se han adicionado a este trabajo, dos apéndices, en el primero de ellos se demuestra un teorema importante sobre gaussianas, y en el segundo aparece un listado del programa (escrito por el autor de esta tesis) utilizado en los cálculos.

CAPITULO I.

La introducción de la ecuación de Schrödinger en 1926 y el descubrimiento del "spin" del electrón en el mismo año aportaron los elementos necesarios para tener un modelo completo de la estructura de átomos y moléculas; de tal manera que todos los problemas de la química cuántica se hallaban resueltos por lo menos en principio.

Sin embargo es bien conocido que la ecuación de Schrödinger admite soluciones analíticas solo en unos cuantos casos de interés, y por tanto los esfuerzos de los químicos cuánticos debieron ser encaminados a encontrar métodos aproximados de solución.

En el tratamiento de moléculas, la primera aproximación consiste en despreciar el movimiento de los núcleos que constituyen la molécula, frente al movimiento electrónico.

Esta aproximación es debida a Born y Oppenheimer (1).

Quizá la aproximación clave, sea la llamada aproximación de campo autoconsistente, hecha por Hartree (2) en 1928 para tratar átomos polieletrónicos. En ella se supone que sobre cada electrón actúa un promedio de la distribución de carga de los demás electrones, entonces se calcula la densidad electrónica total y el potencial electrostático proveniente de tal densidad es llevado a la autoconsistencia.

La energía es calculada basándose en un principio variacional (3), que establece que la energía calculada para el estado basal utilizando funciones aproximadas, es siempre

mayor que la energía exacta del estado basal.

Sin embargo las funciones de onda usadas por Hartree (productos de funciones monoeléctricas) tenían el inconveniente de no cumplir con el principio de exclusión de Pauli (4).

Fock introdujo el intercambio en las funciones de Hartree de tal manera que cumplieren con el principio de Pauli y finalmente Slater (5) mostró que tales funciones podían ser representadas como determinantes.

En 1930 Slater (6) sugirió el uso de exponenciales para aproximar orbitales atómicos y dió ciertas reglas para calcular los exponentes de tales funciones. En este punto el problema de tratar moléculas llegó a una etapa crítica, puesto que el número de integrales a evaluar era verdaderamente impresionante y algunas de esas integrales representaban serias dificultades de tipo técnico para ser calculadas (7).

La solución se alcanzó en parte, aproximando algunas integrales por parámetros empíricos y despreciando otras, constituyendo estos hechos, la esencia de los métodos semiempíricos.

Sin embargo algunos químicos teóricos siguieron haciendo cálculos ab-initio y buscando métodos que facilitaran la evaluación de integrales. En 1950 Boys (8) y McWeeny (9) sugieren el uso de gaussianas en lugar de las funciones de Slater, puesto que las propiedades matemáticas que presentan (descritas en el apéndice I) facilitan enormemente el cálculo de integrales multicentradas.

En química cuántica, los cálculos de la molécula de hidró-

CAPITULO II.

El hamiltoniano electrónico para la molécula de hidrógeno (compuesta de dos protones A, B y dos electrones denotados como 1, 2, fig. I) tiene la siguiente expresión en unidades atómicas:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} = \\ &= H_1^C + H_2^C + \frac{1}{r_{12}}\end{aligned}$$

$$H_1^C = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}}$$

$$H_2^C = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}}$$

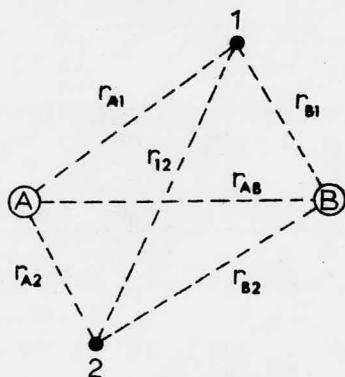


Fig I

De la ecuación de Schrödinger, tenemos que el valor esperado de la energía electrónica para Ψ , una función de onda aproximada (normalizada) es el siguiente:

$$E_e = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Y la expresión para la energía total es:

$$E_T = E_e + \frac{1}{r_{AB}}$$

La función de onda Ψ será expresada ahora como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas que a su vez constan de una parte espacial (dependiente de las coordenadas) y una función del "spin" (α o β)*. Esta aproximación es conocida como aproximación del orbital molecular, y las funciones espaciales comparten el mismo nombre

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1)\alpha(1) & 1\sigma_g(1)\beta(1) \\ 1\sigma_g(2)\alpha(2) & 1\sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Cada orbital molecular es expresado como una combinación lineal de orbitales atómicos (aproximación LCAO)

$$1\sigma_g(1) = N_g(1S_A(1) + 1S_B(1))$$

Donde $1S_A$ y $1S_B$ son orbitales atómicos $1S$ centrados en los átomos A y B respectivamente, por tanto, la energía electrónica E_e en el estado basal queda expresada en términos de orbitales moleculares como:

$$E_e = \frac{1}{2} \langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) | \hat{H} | 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) \rangle$$

$$\underbrace{\langle \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \rangle}_2$$

* α, β forman un conjunto ortonormal.

$$= \langle 1 \sigma_g(1) 1 \sigma_g(2) | \hat{H} | 1 \sigma_g(1) 1 \sigma_g(2) \rangle$$

Expresando \hat{H} en la forma

$$\hat{H} = H_1^C + H_2^C + \frac{1}{r_{12}}$$

el desarrollo anterior es llevado a la forma siguiente:

$$\begin{aligned} E_e &= \langle 1 \sigma_g(1) 1 \sigma_g(2) | H_1^C | 1 \sigma_g(1) 1 \sigma_g(2) \rangle + \\ &\quad \langle 1 \sigma_g(1) 1 \sigma_g(2) | H_2^C | 1 \sigma_g(1) 1 \sigma_g(2) \rangle \\ &\quad \underbrace{\langle 1 \sigma_g(1) \quad 1 \sigma_g(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1 \sigma_g(1) 1 \sigma_g(2) \rangle}_{J_{11}} \\ &= \langle 1 \sigma_g(1) 1 \sigma_g(2) | H_1^C | 1 \sigma_g(1) 1 \sigma_g(2) \rangle = \\ &\quad \langle 1 \sigma_g(1) | H_1^C | 1 \sigma_g(1) \rangle \cdot \underbrace{\langle 1 \sigma_g(2) | 1 \sigma_g(2) \rangle}_1 = E_1^C \\ &= \langle 1 \sigma_g(2) | H_2^C | 1 \sigma_g(2) \rangle \cdot \underbrace{\langle 1 \sigma_g(1) | 1 \sigma_g(1) \rangle}_1 \\ E_e &= 2E_1^C + J_{11} \end{aligned}$$

Substituyendo los orbitales moleculares por sus expresiones en orbitales atómicos tenemos:

$$E_1^C = N_g^2 \langle 1s_A + 1s_B | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} | 1s_A + 1s_B \rangle$$

Desarrollando la expresión anterior tenemos a E_1^C expresada en términos de integrales básicas.

$$\begin{aligned}
 E_1^C &= N_g^2 \left\{ \left\langle 1S_A + 1S_B \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 1S_A + 1S_B \right\rangle + \left\langle 1S_A + 1S_B \left| -\frac{1}{r_A} \right| 1S_A + 1S_B \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. + \left\langle 1S_A + 1S_B \left| -\frac{1}{r_B} \right| 1S_A + 1S_B \right\rangle \right\} = \\
 &= N_g^2 \left\{ \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \left\langle 1S_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 1S_j \right\rangle + \right. \\
 &\quad \left. \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{k=A}^B \left\langle 1S_i \left| -\frac{1}{r_j} \right| 1S_k \right\rangle \right\}
 \end{aligned}$$

Por simetría las integrales siguientes son iguales:

$$\left\langle 1S_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 1S_A \right\rangle = \left\langle 1S_B \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 1S_B \right\rangle = T_{11}$$

$$\left\langle 1S_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 1S_B \right\rangle = \left\langle 1S_B \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 1S_A \right\rangle = T_{12}$$

$$\left\langle 1S_A \left| -\frac{1}{r_A} \right| 1S_A \right\rangle = \left\langle 1S_B \left| -\frac{1}{r_B} \right| 1S_B \right\rangle = V_{11}^A$$

$$\left\langle 1S_A \left| -\frac{1}{r_B} \right| 1S_A \right\rangle = \left\langle 1S_B \left| -\frac{1}{r_A} \right| 1S_B \right\rangle = V_{11}^B$$

$$\left\langle 1S_A \left| -\frac{1}{r_A} \right| 1S_B \right\rangle = \left\langle 1S_B \left| -\frac{1}{r_B} \right| 1S_A \right\rangle =$$

$$= \left\langle 1S_A \left| -\frac{1}{r_B} \right| 1S_B \right\rangle = \left\langle 1S_B \left| -\frac{1}{r_A} \right| 1S_A \right\rangle = V_{12}$$

$$V_{11}^A + V_{11}^B = V_{11}$$

y la expresión para E_1^C se reduce a:

$$E_1^C = 2N_g^2 \left\{ T_{11} + T_{12} + V_{11} + 2V_{12} \right\}$$

Donde N_g es la constante de normalización de $1\sigma_g$ y está dada por la expresión:

$$N_g = \frac{1}{\sqrt{2(S_{12} + 1)}} ; \quad S_{12} = \langle 1S_A | 1S_B \rangle$$

Desarrollando J_{11} se tienen integrales de cuatro términos

$$\begin{aligned} J_{11} &= N^4 \left\{ \left\langle (1S_A + 1S_B)^2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (1S_A + 1S_B)^2(2) \right\rangle \right\} = \\ &= N^4 \left\{ \left\langle 1S_A^{(1)} 1S_A^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A^{(2)} 1S_A^{(2)} \right\rangle + 2 \left\langle 1S_A^{(1)} 1S_A^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A^{(2)} 1S_B^{(2)} \right\rangle \right. \\ &+ \left\langle 1S_A^{(1)} 1S_B^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_B^{(2)} 1S_B^{(2)} \right\rangle + 2 \left\langle 1S_A^{(1)} 1S_B^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A^{(2)} 1S_A^{(2)} \right\rangle \\ &+ 4 \left\langle 1S_A^{(1)} 1S_B^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A^{(2)} 1S_B^{(2)} \right\rangle + 2 \left\langle 1S_A^{(1)} 1S_B^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_B^{(2)} 1S_B^{(2)} \right\rangle \\ &+ \left\langle 1S_B^{(1)} 1S_B^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A^{(2)} 1S_A^{(2)} \right\rangle + 2 \left\langle 1S_B^{(1)} 1S_B^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_A^{(2)} 1S_B^{(2)} \right\rangle \\ &\left. 2 \left\langle 1S_B^{(1)} 1S_B^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1S_B^{(2)} 1S_B^{(2)} \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

Por simetría las siguientes integrales son iguales

$$\langle 1s_A^{(1)} 1s_A^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s_A^{(2)} 1s_A^{(2)} \rangle = \langle 1s_B^{(1)} 1s_B^{(1)} \left| \frac{1}{r_{11}} \right| 1s_B^{(2)} 1s_B^{(2)} \rangle =$$

$$\langle 11 | 11 \rangle = \langle 22 | 22 \rangle$$

$$\langle 1s_A^{(1)} 1s_A^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s_A^{(2)} 1s_B^{(2)} \rangle = \langle 1s_B^{(1)} 1s_B^{(1)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s_B^{(2)} 1s_A^{(2)} \rangle =$$

$$\langle 11 | 12 \rangle = \langle 22 | 21 \rangle$$

y de la propiedad:

$$\langle ij | k\ell \rangle = \langle ji | k\ell \rangle = \langle ji | \ell k \rangle = \langle ij | k\ell \rangle =$$

$$\langle k\ell | ij \rangle = \langle k\ell | ji \rangle = \langle \ell k | ij \rangle = \langle \ell k | ji \rangle$$

Se siguen las siguientes igualdades:

$$\langle 11 | 22 \rangle = \langle 22 | 11 \rangle$$

$$\langle 11 | 12 \rangle = \langle 11 | 21 \rangle = \langle 12 | 11 \rangle = \langle 21 | 11 \rangle$$

$$\langle 12 | 22 \rangle = \langle 22 | 12 \rangle = \langle 22 | 21 \rangle = \langle 21 | 22 \rangle$$

Por tanto el desarrollo de J_{11} en integrales se simplifica bastante con la nueva notación:

$$J_{11} = 4N_g^4 \left\{ \frac{1}{2} \langle 11 | 11 \rangle + \frac{1}{2} \langle 11 | 22 \rangle + \langle 12 | 12 \rangle + 2 \langle 11 | 12 \rangle \right\}$$

CAPITULO III.

La función de onda para el estado basal de H_2 es:

$$\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1)\alpha(1) & 1\sigma_g(1)\beta(1) \\ 1\sigma_g(2)\alpha(2) & 1\sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1\sigma_g(1)\alpha(1)1\sigma_g(2)\beta(2) - 1\sigma_g(2)\alpha(2)1\sigma_g(1)\beta(1) \right]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) \left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \right]$$

$$1\sigma_g(1) = 1s_A(1) + 1s_B(1)$$

$$1\sigma_g(2) = 1s_A(2) + 1s_B(2)$$

$$\Psi_g(\text{esp}) = \left[1s_A(1) + 1s_B(1) \right] \left[1s_A(2) + 1s_B(2) \right] =$$

$$= 1s_A(1)1s_A(2) + 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)$$

En $\Psi_g(\text{esp})$ puede notarse que los términos $(1s_A(1)1s_A(2), 1s_B(1)1s_B(2))$ son de carácter iónico y tienen el mismo peso que los términos de carácter covalente $(1s_A(1)1s_B(2), 1s_A(2)1s_B(1))$ y por tanto de acuerdo a esta función de onda existe la misma posibilidad de que la molécula se disocie en dos átomos de hidrógeno neutro que en 2 iones; un hidruro y un protón. Por tanto, se esperará que la función de onda Ψ_g no describa correctamente la disociación de la molécula de H_2 .

Una manera de disminuir la importancia de las contribuciones de los términos iónicos, consiste en suponer a la función de onda como una com

binación lineal de determinantes de Slater, donde cada determinante de Slater representa una configuración de la molécula:

$$\Theta = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 \dots C_n \psi_n$$

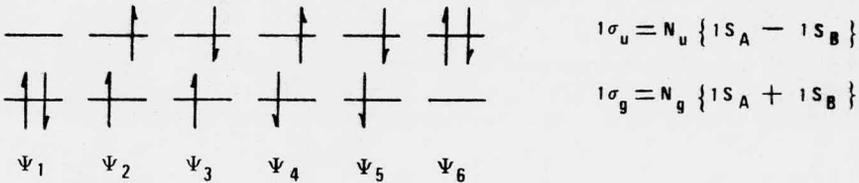
Haciendo un tratamiento variacional al conjunto de coeficientes $\{C_i\}$, se llega a la condición que deben cumplir los mejores C_i (aquellos que minimizan la energía).

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ & & & \\ & & & \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_n \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_n \end{bmatrix}$$

donde $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$.

Y H es el hamiltoniano.

En la molécula de H_2 tenemos seis configuraciones posibles:



Sin embargo por el teorema de Brillouin (18) los elementos de matriz que involucran excitaciones simples, valen cero, este hecho será ilustrado en el caso H_{12} .

$$\psi_1 = 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\psi_2 = [1\sigma_g(1)1\sigma_u(2) - 1\sigma_u(1)1\sigma_g(2)] \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\begin{aligned} H_{12} &= \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \\ &= \langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) | \hat{H} | 1\sigma_g(1)1\sigma_u(2) - 1\sigma_u(1)1\sigma_g(2) \rangle \\ &\quad \langle \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle \\ &\quad \langle \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle = \underbrace{\langle \alpha(1)\beta(2) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle}_{0} - \\ &\quad \underbrace{\langle \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\alpha(2) \rangle}_{0} \end{aligned}$$

$$H_{12} = 0$$

Por tanto los únicos elementos de matriz distintos de cero, serán H_{11} , $H_{16} = H_{61}$, H_{66} , a continuación se calculan estos elementos de matriz

$$\begin{aligned} H_{16} &= \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_6 \rangle = \langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) | \hat{H} | 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \rangle \\ &= \langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) | H_1^C + H_2^C + \frac{1}{r_{12}} | 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \rangle = \\ &= \langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) | H_1^C | 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \rangle + \\ &\quad \langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) | H_2^C | 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \rangle + \\ &\quad \underbrace{\langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \rangle}_{K_{12}} \end{aligned}$$

$$\langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) \mid H_1^C \mid 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \rangle =$$

$$\langle 1\sigma_g(1) \mid H_1^C \mid 1\sigma_u(1) \rangle \cdot \underbrace{\langle 1\sigma_g(2) \mid 1\sigma_u(2) \rangle}_0$$

$$\langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) \mid H_2^C \mid 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \rangle =$$

$$\langle 1\sigma_g(2) \mid H_2^C \mid 1\sigma_u(2) \rangle \cdot \underbrace{\langle 1\sigma_g(1) \mid 1\sigma_u(1) \rangle}_0$$

$$H_{16} = K_{12}$$

$$K_{12} = N \langle (1S_A(1) + 1S_B(1))(1S_A(2) + 1S_B(2)) \mid \frac{1}{r_{12}} \mid (1S_A(1) - 1S_B(1))(1S_A(2) - 1S_B(2)) \rangle$$

N está dada por $N_g^2 \cdot N_u^2$

$$N_g \text{ es la normalización de } 1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}}$$

$$N_u \text{ es la normalización de } 1\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}}$$

$$K_{12} = 2N (\langle 11|11 \rangle - \langle 11|22 \rangle) = \frac{1}{2(1 - S_{12}^2)} \{ \langle 11|11 \rangle - \langle 11|22 \rangle \}$$

$$H_{66} = \langle \psi_6 \mid \hat{H} \mid \psi_6 \rangle = \frac{1}{2} \langle 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \mid H_1^C + H_2^C + \frac{1}{r_{12}} \mid 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \rangle$$

$$\cdot \underbrace{\langle \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \mid \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \rangle}_2$$

$$H_{66} = \langle 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \mid H_1^C + H_2^C + \frac{1}{r_{12}} \mid 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2) \rangle$$

$$\begin{aligned}
 H_{66} &= \langle 1 \sigma_u(1) 1 \sigma_u(2) \mid H_1^C \mid 1 \sigma_u(1) 1 \sigma_u(2) \rangle + \\
 &\quad \langle 1 \sigma_u(1) 1 \sigma_u(2) \mid H_2^C \mid 1 \sigma_u(1) 1 \sigma_u(2) \rangle + \\
 &\quad \langle 1 \sigma_u(1) 1 \sigma_u(2) \mid \frac{1}{r_{12}} \mid 1 \sigma_u(1) 1 \sigma_u(2) \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{66} &= \underbrace{\langle 1 \sigma_u(1) \mid H_1^C \mid 1 \sigma_u(1) \rangle}_{E_6^C} \cdot \underbrace{\langle 1 \sigma_u(2) \mid 1 \sigma_u(2) \rangle}_1 + \\
 &\quad + \underbrace{\langle 1 \sigma_u(2) \mid H_2^C \mid 1 \sigma_u(2) \rangle}_1 \cdot \underbrace{\langle 1 \sigma_u(1) \mid 1 \sigma_u(1) \rangle}_1 + \\
 &\quad + \underbrace{\langle 1 \sigma_u(1) 1 \sigma_u(2) \mid \frac{1}{r_{12}} \mid 1 \sigma_u(1) 1 \sigma_u(2) \rangle}_{J_{22}}
 \end{aligned}$$

$$H_{66} = 2E_6^C + J_{22}$$

$$\begin{aligned}
 E_6^C &= \frac{1}{2(1-s_{12})} \langle (1s_A(1) - s_B(2)) \mid H_1^C \mid (1s_A(1) - 1s_B(2)) \rangle \\
 &= 2N_u^2 \left\{ T_{11} - T_{12} + V_{11} - 2V_{12} \right\}
 \end{aligned}$$

La expresión para J_{22} se calcula en forma similar a J_{11} :

$$\begin{aligned}
 J_{22} &= \langle (1s_A(1) - 1s_B(1)) (1s_A(2) - 1s_B(2)) \mid \frac{1}{r_{12}} \mid (1s_A(1) - 1s_B(1)) (1s_A(2) - 1s_B(2)) \rangle \\
 &= 4N_u^2 \left\{ \frac{1}{2} \langle 11 \mid 11 \rangle + \frac{1}{2} \langle 11 \mid 22 \rangle + \langle 12 \mid 12 \rangle - 2 \langle 11 \mid 12 \rangle \right\} \\
 &= \frac{1}{(1-s_{12})^2} \left\{ \frac{1}{2} \langle 11 \mid 11 \rangle + \frac{1}{2} \langle 11 \mid 22 \rangle + \langle 12 \mid 12 \rangle - 2 \langle 11 \mid 12 \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

Finalmente tenemos la expresión para el elemento de matriz H_{11} (obtenida en el Capítulo II).

$$H_{11} = 2E_1^C + J_{11}$$

La diagonalización de la matriz de interacción de configuraciones proporciona los valores de los coeficientes C_1, C_6 . Así como el valor de la energía electrónica.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En todos los cálculos, el orbital atómico 1S de cada hidrógeno fue aproximado por una gaussiana

$$A \exp(-\alpha r_A^2) \approx 1s_A$$

con exponente α variable. Las integrales se calcularon utilizando las fórmulas reportadas por Boys (8). Estas integrales aparecen en la Tabla I junto con las integrales sobre funciones de Slater calculadas por Dewar y Kelemen (16). Notándose que los valores concuerdan aceptablemente salvo en casos excepcionales.

Con los valores de las integrales se construyó la curva de energía total vs. distancia internuclear Fig. II (LCAO-MO), tal curva alcanza el mínimo a una distancia internuclear de 1.6 u.a, valor que coincide con el calculado por Dewar y que aparece en la Tabla II.

El cálculo con una gaussiana se mejoró de una manera interesante optimizando variacionalmente el exponente a cada longitud de enlace. La variación del exponente con la distancia internuclear (Fig. III) muestra que el orbital se "contrae" cuando la distancia entre hidrógenos es menor que la distancia de equilibrio. Sin embargo a distancias grandes, el exponente alcanza un valor constante que coincide con el mejor exponente para el átomo de hidrógeno no ligado ($\alpha = 0.2829$).

Un análisis de la Figura II muestra que el cálculo LCAO-MO no explica correctamente la disociación de la molécula ($H_2 \rightarrow 2H$), puesto que la curva LCAO-MO no es asintótica. Este "defecto" es corregido utilizando una segunda configuración en la función de onda. Los resultados obtenidos luego de utilizar una configuración adicional (ψ_6) se observan en la Fig. II (curva LCAO-MO-CI). El hecho de usar una segunda configuración en la función de onda introduce además una mejora en la energía del orden del 1.7%. En los cálculos en los que se utilizan dos configuraciones, esto es interacción de configuraciones, no se reoptimizó el exponente puesto que se determinó que para una longitud de enlace dada, el exponente óptimo utilizando interacción de configuraciones y en la aproximación SCF era esencialmente el mismo.

La Tabla III ilustra la variación del cuadrado de los coeficientes de las configuraciones 1 y 6 con la longitud de enlace. Puede notarse que la configuración 1 es la predominante en regiones cercanas a la longitud de equilibrio, mientras que la segunda configuración contribuye solo cuando la distancia internuclear es muy grande. Es interesante hacer notar que ambas configuraciones tienen el mismo peso estadístico a distancias grandes (Fig. IV).

A la distancia de equilibrio (1.6 ua), $C_1^2 = 0.985$ y $C_6^2 = 0.015$ (ver Tabla III) por lo tanto la parte espacial de la función de onda incluyendo interacción de configuraciones es:

$$\theta = 0.992 \psi_1 - 0.122 \psi_6$$

(el signo negativo debe escogerse debido a que es el eigenvector que da el menor eigenvalor) en donde las partes espaciales de ψ_1

y ψ_6 son: $N_g 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2)$, $N_u 1\sigma_u(1)1\sigma_u(2)$ respectivamente (ver capítulo III para definiciones de términos).

$$\theta = 0.870 [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)] \\ + 2.228 [1s_A(1)1s_B(2) - 1s_A(2)1s_B(1)]$$

En donde se observa que el peso de los términos iónicos es de un 39% del peso de los covalentes, y no de igual peso como se obtiene sin hacer un cálculo incluyendo interacción de configuraciones. Ahora bien, el hecho de que los términos iónicos sean considerables se puede entender escribiendo las estructuras de resonancia del H_2 ; $H_A - H_B$, $H_B - H_A$, $H_A^+ - H_B^-$ y $H_A^- - H_B^+$ las cuales muestran que es importante utilizar términos iónicos en la función de onda. Es ilustrativo analizar el comportamiento de θ cuando la distancia internuclear tiende a infinito ($C_1 = C_6 = \frac{\sqrt{2}}{2}$).

En tal caso se tiene:

$$\theta = \sqrt{2} [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)]$$

Y esta es precisamente la función de Heitler y London sin incluir términos iónicos, lo cual demuestra que en el límite $r_{AB} \rightarrow \infty$ el Método del Orbital Molecular incluyendo Interacción de Configuraciones es equivalente a la Teoría de Unión Valencia.

En la Tabla IV aparecen los coeficientes viriales calculados a distintas longitudes de enlace. Así como los potenciales de ionización y las energías de disociación.

Finalmente se puede concluir que los resultados obtenidos con gaussianas son aceptables en términos generales.

APENDICE I.

TEOREMA SOBRE GAUSSIANAS.

El teorema siguiente constituye la pieza clave de los cálculos ab-initio con gaussianas.

Este teorema asegura que el producto de 2 gaussianas es una tercera gaussiana centrada en el segmento que une los centros de las dos primeras.

G_A y G_B son gaussianas centradas en A y B respectivamente.

$$G_A = \exp(-\alpha r_A^2); \quad G_B = \exp(-\beta r_B^2)$$

$$G_A G_B = \exp(-\alpha r_A^2) \exp(-\beta r_B^2) = \exp(-\alpha r_A^2 - \beta r_B^2).$$

$$\begin{aligned} \alpha r_A^2 + \beta r_B^2 &= + \alpha |r - A|^2 + \beta |r - B|^2 = \\ &= \alpha |r|^2 - 2\alpha A \cdot r + \alpha |A|^2 + \beta |r|^2 - 2\beta B \cdot r + \beta |B|^2 \\ &= |r|^2 (\alpha + \beta) - 2r \cdot (A\alpha + B\beta) + \alpha |A|^2 + \beta |B|^2 \end{aligned}$$

este exponente es de la forma

$$\delta' |r - c|^2 + K.$$

donde $\delta' = \alpha + \beta$

$$A\alpha + B\beta = \delta' c$$

$$c = \frac{\alpha A + \beta B}{\delta'} = \frac{\alpha A + \beta B}{\alpha + \beta}$$

y K es tal que

$$\alpha |A|^2 + \beta |B|^2 = \delta' |c|^2 + K = (\alpha + \beta) |c|^2 + K$$

$$K = \alpha |A|^2 + \beta |B|^2 - (\alpha + \beta) |c|^2$$

$$K = \frac{\alpha\beta (|A|^2 + |B|^2 - 2A \cdot B)}{\alpha + \beta} = \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \bar{AB}^2$$

Esto demuestra que existe una gaussiana

$$G_c = \text{Lexp}(-\delta^2 r_c^2)$$

Ahora demostraremos que c está en el segmento que une a A con B .

$$\text{sea } t = \frac{\beta}{\alpha + \beta} ; \quad 0 < t < 1$$

$$c = (1-t)A + tB = A + t(B-A).$$

QED

APENDICE II.

PROGRAMA DE COMPUTADORA ELABORADO.


```
DO 14 JJ=1,IJ
  IF (ABS(F(II,JJ))-TE) 14,4,4
4  PA=1
  V1=F(JJ,JJ)
  V2=F(JJ,JJ)
  V3=F(II,II)
  U=5*(F(JJ,JJ)-F(II,II))
  IF (ABS(U)-8.000001) 5,6,6
5  OMEGA=-1.0
  GO TO 7
6  OMEGA=-F(II,JJ)/SQRT((F(II,JJ)*F(II,JJ)+U*U))
  Z=1.0
  IF (O.GE.0.0) GO TO 27
  Z=-Z
27 CONTINUE
  OMEGA=OMEGA*Z
  SINT=OMEGA/SQRT(2*(1.+SQRT(1.-OMEGA*OMEGA)))
  CCST=0/SQRT(1.-SINT*SINT)
  DO 13 I=1,N
  IF (I-1) 9,8,8
  TEM=F(II,JJ)*CCST=F(II,II)*SINT
  F(II,II)=F(II,JJ)*SINT+F(II,II)*CCST
  F(II,JJ)=TEM
  GO TO 12
  IF (I=JJ) 10,11,11
10 TEM=F(JJ,I)*CCST=F(II,I)*SINT
  F(II,I)=F(JJ,I)*SINT+F(II,I)*CCST
  F(JJ,I)=TEM
  GO TO 12
11 TEM=F(II,JJ)*CCST=F(II,II)*SINT
  F(II,II)=F(II,JJ)*SINT+F(II,II)*CCST
  F(II,JJ)=TEM
12 TEM=V(II,JJ)*CCST=V(II,II)*SINT
  V(II,II)=V(II,JJ)*SINT+V(II,II)*CCST
  V(II,JJ)=TEM
13 F(II,JJ)=V1*CCST+CCST+0.3*SINT*SINT-2.*V2*SINT*CCST
  SINCOS=CCST*CCST-SINT*SINT
  F(II,JJ)=2.*U*SINT*CCST
14 CONTINUE
  IF (MA=1) 15,15,15
15 MA=0
  GO TO 3
16 IF (TE=PHD) 17,17,2
17 CONTINUE
117 RETURN
END
```

Referencias.

1. Pilar, F.L., Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill Book Co., N.Y. (1968).
2. Hartree, D.R., Proc. Cambridge Phil. Sol., 24, 111 (1928).
3. Eyring, H., Walter, J. y Kimball, G.E., Quantum Chemistry, John Wiley and Sons (1944).
4. Slater, J.C., Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. I, McGraw-Hill Book Co. (1960).
5. Slater, J.C., Phys. Rev., 34, 1293 (1929).
6. Slater, J.C., Quantum Theory of Matter, McGraw-Hill Book Co. (1968).
7. Harris, F.E., J. Chem. Phys., 32, 3 (1960).
8. Boys, S.F., Proc. Roy. Soc., A200, 542 (1950).
9. McWeeny, R., Nature, 166, 21 (1950); Acta Cryst., 6, 631 (1953).
10. Heitler, W. y London, F., Z. f. Phys. 44, 455 (1927).
11. Hund, F., Z. f. Phys. 51, 759 (1928).
12. Hund, F., Z. f. Phys. 73, 1 (1931).
13. Mulliken, R.S., Phys. Rev. 32, 186, 761 (1928).
14. Huckel, E., Z. f. Phys. 60, 423 (1930).
15. McLean, A.D., Weiss, A., y Yoshimine, M., Rev. Mod. Phys., 32, 25 (1960).
16. Dewar, M.J.S. y Kelemen, J., Journal of Chem. Ed. 48, 494 (1971).
17. Coulson, C.A. y Fischer, I., Phil. Mag., 40, 386 (1949).
18. Brillouin, L., Les Champs "Self-Consistents" de Hartree et de Fock, Act. Scie. et Ind. No. 159, Ed. Hermann & Cie., Paris (1934).

TABLA I

TABLA DE INTEGRALES BASICAS CALCULADAS A DIFERENTES LONGITUDES DE ENLACE.

S = Base mínima de Slater*

G = Base mínima Gaussiana**

r_{AB} (ua)		S_{12}	T_{11}	T_{12}	$-V_{11}$	$-V_{12}$	$\langle 11 11 \rangle$	$\langle 11 12 \rangle$	$\langle 12 12 \rangle$	$\langle 11 22 \rangle$
1.0	S	0.85839	0.50000	0.30658	1.72933	1.47152	0.62500	0.50705	0.43665	0.55452
	G	0.78270	0.73500	0.48132	1.95553	1.61573	0.78987	0.59389	0.48389	0.67780
1.5	S	0.72517	0.50000	0.19524	1.58369	1.11565	0.62500	0.40537	0.29684	0.49033
	G	0.64848	0.58500	0.26689	1.62256	1.11964	0.70467	0.42325	0.29302	0.54317
2.0	S	0.58465	0.50000	0.11278	1.47253	0.81201	0.62500	0.30804	0.18416	0.42597
	G	0.51685	0.49500	0.14327	1.40591	0.77466	0.64820	0.30155	0.17316	0.44790
3.0	S	0.34851	0.50000	0.02489	1.33003	0.39830	0.62500	0.16074	0.05851	0.31980
	G	0.28365	0.42000	0.01906	1.17724	0.33569	0.59708	0.13962	0.04804	0.32508
5.0	S	0.96580	0.50000	-0.00780	1.19995	0.08086	0.62500	0.03495	0.00372	0.19957
	G	0.03019	0.42000	-0.01691	1.04440	0.02395	0.59708	0.01134	0.00054	0.19996
7.0	S	0.02219	0.50000	-0.00381	1.14286	0.01456	0.62500	0.00654	0.00017	0.14284
	G	0.00105	0.42000	-0.00157	0.98726	0.00060	0.59708	0.00030	0.00000	0.14286

* Exponente 1.0.

**Exponente óptimo en cada caso (ver Fig.III).

TABLA II

Energía Total a Diferentes Longitudes de Enlace.

S = Base mínima de Slater

G = Base mínima Gaussiana

r_{AB} (ua)	- Energía (ua)		
	G(CI) *	S	G
1.0	0.8956	0.9859	0.8850
1.5	0.9962	1.0972	0.9800
2.0	0.9805	1.0808	0.9580
3.0	0.9089	0.9828	0.8613
5.0	0.8525	0.8343	0.6942
7.0	0.8488	0.7708	0.6250

* Energía calculada utilizando las configuraciones 1,6.

TABLA III.

Pesos estadísticos (C_1^2, C_6^2) a Diferentes Longitudes de Enlace.

r_{AB}	C_1^2	C_6^2
1.1	0.992	0.008
1.2	0.991	0.009
1.4	0.988	0.012
1.6	0.985	0.015
1.8	0.980	0.020
2.2	0.966	0.034
3.0	0.906	0.094
4.0	0.758	0.242
6.0	0.534	0.466
8.0	0.507	0.499

TABLA IV.

	STO	GTO	EXP.
PI	16.3787	13.2540	15.88
ED	-2.644	-4.043	-4.746

PI = Potencial de Ionización en eV

ED = Energía de Disociación en eV

Coefficientes Viriales a Diferentes Longitudes de Enlace.

r_{AB}	STO	GTO
1.0	2.13579	1.64855
1.5	2.36130	1.946098
2.0	2.39906	1.13834
3.0	2.26247	2.259062
5.0	1.929375	1.887095
7.0	1.79395	1.747623

Fig II

GRAFICA DE ENERGIA TOTAL : LONGITUD DE ENLACE.

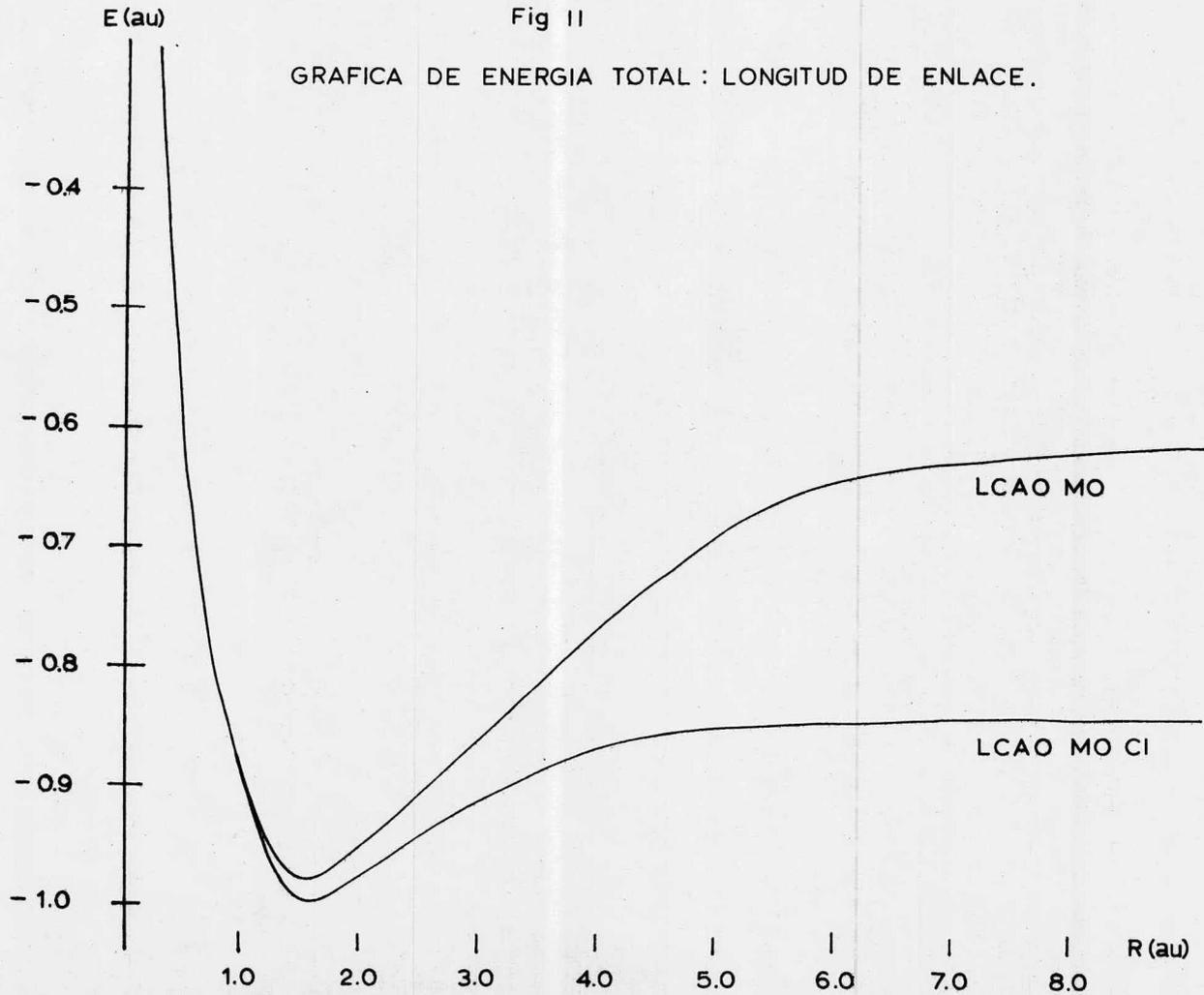


Fig III

GRAFICA DE EXPONENTE OPTIMO : LONG. DE ENLACE.

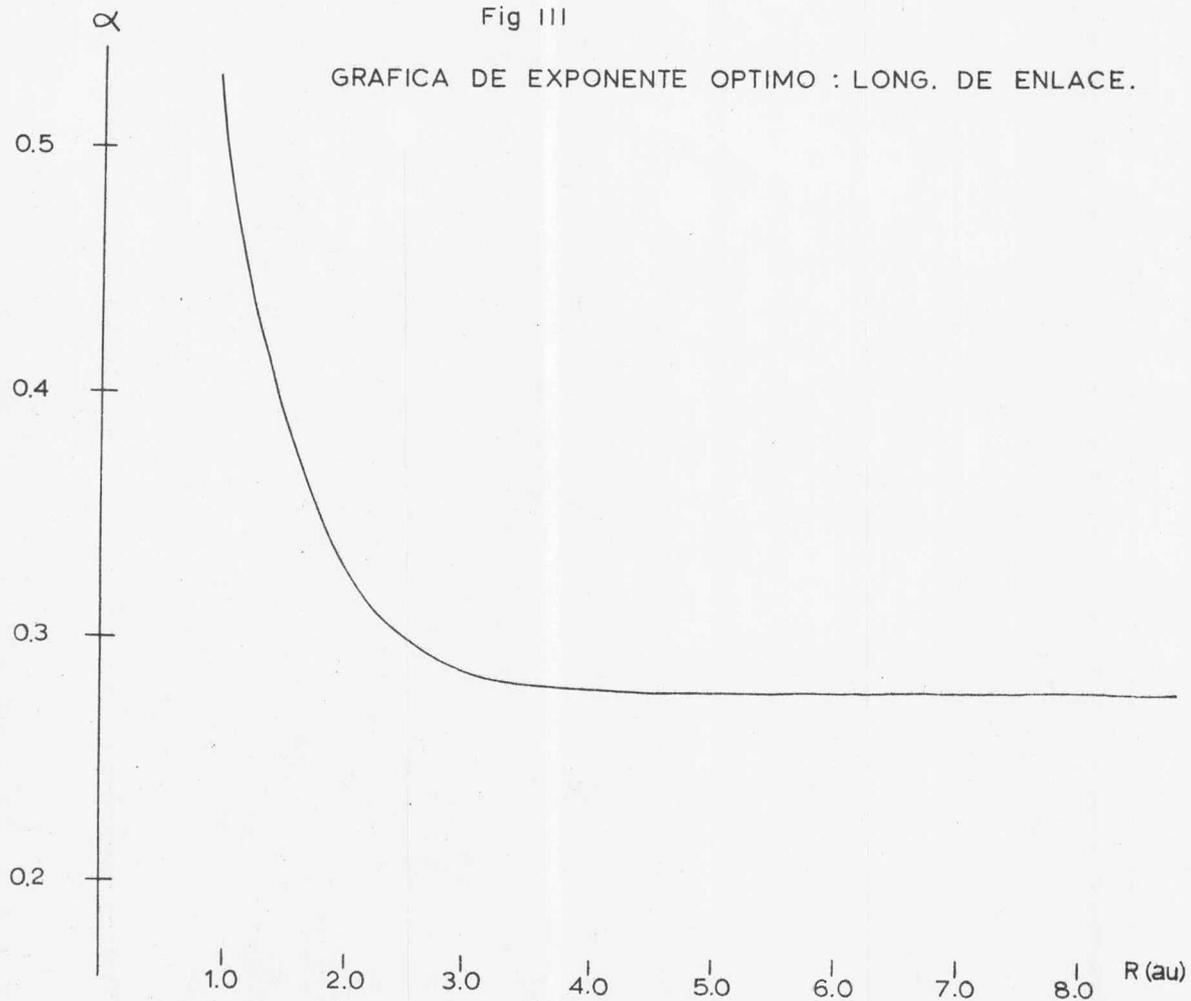
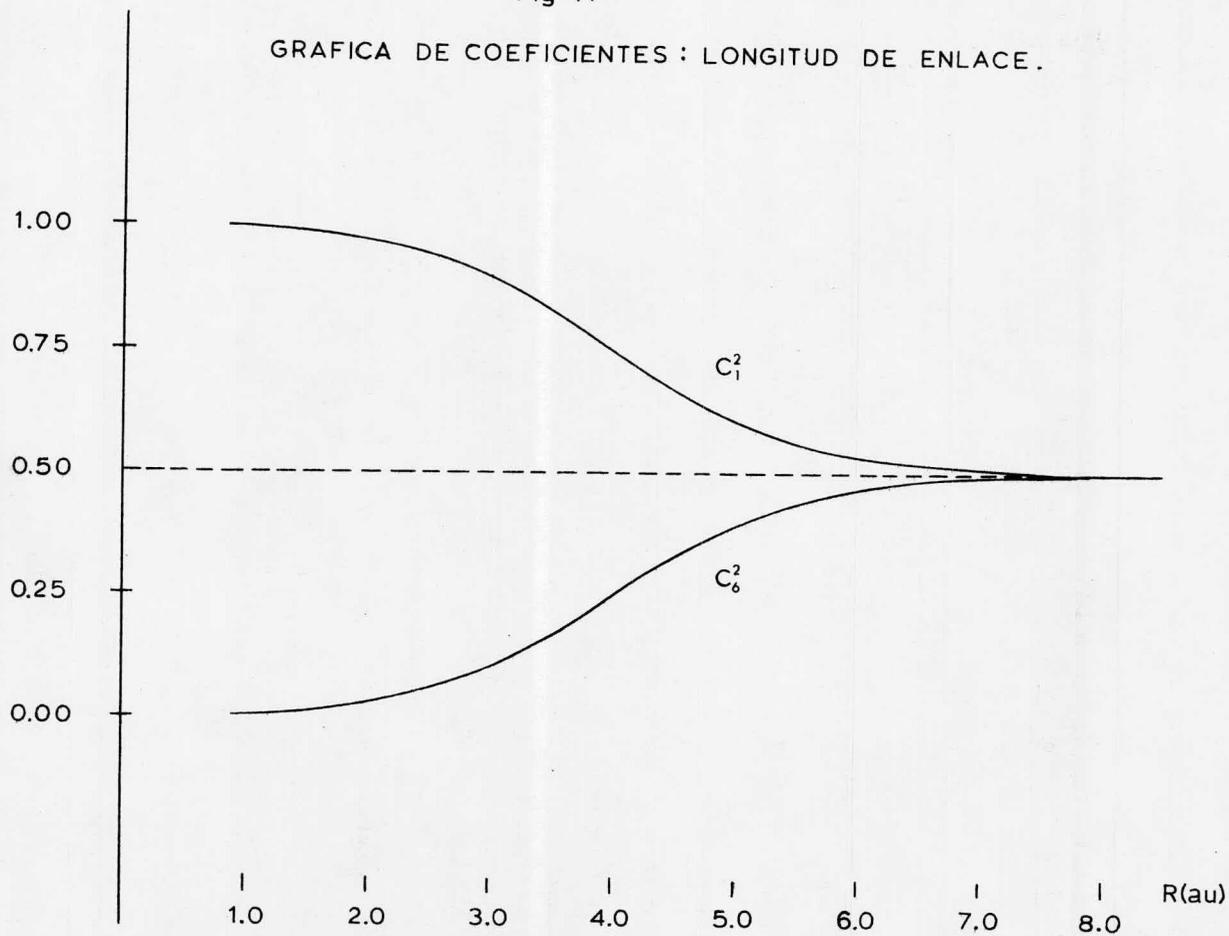


Fig IV

GRAFICA DE COEFICIENTES : LONGITUD DE ENLACE .



Impresiones "LUPITA"

*Medicina 25 Frac. Copilco Universidad
Ciudad Universitaria, D. F.*