

CALCULO AB-INITIO DE PROPIEDADES MOLECULARES DE ORIGEN MAGNETICO EN LA MOLECULA DE HF.

J.J. Gonzalez, J.G. Tischler y M.B. Ferraro*.

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Ciudad Universitaria, Pabellon I, 1428 Buenos Aires .*

En trabajos previos se observó que las bases atómicas empleadas hasta ahora en el cálculo ab-initio de propiedades moleculares en la molécula de HF no proveen resultados óptimos cuando esas propiedades son de origen magnético. Esto se debe a que, si bien se incluyen funciones de polarización, las mismas no son las adecuadas para este tipo de cálculo. En este trabajo se optimizaron los exponentes de las funciones de polarización sobre el F (tipo d y f) y el H (tipo p y d), buscando el máximo de la contribución paramagnética a la susceptibilidad en el gauge de Coulomb y también en el de Landau, por ser este último sumamente sensible a la calidad de la base. Justamente la optimización de exponentes en función de la contribución paramagnética a la susceptibilidad asegura que las funciones sean las adecuadas para el cálculo de propiedades moleculares de origen magnético. Con estas funciones óptimas se construyeron bases de distinta calidad y se calcularon los tensores de susceptibilidad y apantallamiento magnético. Finalmente se discuten los resultados obtenidos y se los compara con datos experimentales y cálculos previos.

I. INTRODUCCION

En un trabajo previo¹ en que se estudió el comportamiento de las propiedades de origen magnético, tensores de susceptibilidad ($\bar{\chi}$) y apantallamiento magnético nuclear ($\bar{\sigma}$), en el gauge de Landau, en un conjunto de moléculas, se observó, en el caso particular de la molécula de HF que existía una base de funciones atómicas gaussianas en la bibliografía² que provee el mínimo de la energía para la molécula de HF pero que no es la que produce los resultados más precisos de las propiedades de origen magnético. Este comportamiento sugiere entonces que debe haber zonas cercanas al mínimo de energía en las cuales se obtienen los valores óptimos de las propiedades magnéticas.

Por este motivo se procedió a optimizar las funciones de polarización (sustratos d y f sobre el ¹⁹F, p y d sobre el ¹H) para obtener los exponentes de esas funciones que son los más adecuados para describir propiedades de origen magnético.

Para ello se procedió a buscar el máximo de la contribución paramagnética al tensor de susceptibilidad magnética, por ser esta una cantidad definida positiva.

La calidad de las funciones de onda se puede constatar viendo el grado en el cual se satisfacen ciertas reglas de suma³. Estas reglas de suma son

relaciones mecánico cuánticas muy generales que satisfacen las funciones de onda exactas.

En la sección II se describen las propiedades magnéticas de interés en este trabajo y en la sección III se describen los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas II.

II. PROPIEDADES MAGNETICAS EN LAS MEDIDAS DE COULOMB Y LANDAU

Para una molécula con n electrones y N núcleos el hamiltoniano electrónico no perturbado de Born-Oppenheimer es:

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{P_i^2}{2m_e} - e^2 \sum_{I=1}^N Z_I |\vec{r}_i - \vec{R}_I|^{-1} + \frac{e^2}{2} \sum_{i+j}^n |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1} \right] + \frac{e^2}{2} \sum_{J=1}^N \sum_{I=1}^N Z_J Z_I |\vec{R}_I - \vec{R}_J|^{-1} \quad (1)$$

donde \vec{r}_i , \vec{P}_i y $\vec{L}_i = \vec{r}_i \times \vec{P}_i$, denotan la posición, y los momentos lineal y angular del electrón i, \vec{R}_I y $Z_I \cdot e$ y, representan la posición y la carga del núcleo I. En presencia de un campo magnético externo \vec{B} , descrito por un potencial vectorial \vec{A} el hamiltoniano, sin tener

*Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y autor a quien debe remitirse la correspondencia.

en cuenta el spin (la susceptibilidad y el apantallamiento magnético no dependen del spin) es:

$$H = h_0 + V$$

con

$$V = \sum_{i=1}^n \left[\frac{e}{2mc} \bar{A}_i \cdot \bar{p}_i + \frac{e}{2mc} \bar{p}_i \cdot \bar{A}_i + \frac{e^2}{2mc^2} A_i^2 \right] \quad (2)$$

En el gauge de Coulomb, el potencial vector en la posición \bar{r}_i es:

$$\bar{A}_i = \frac{1}{2} [\bar{B} \times (\bar{r}_i - \bar{r}_0)] \quad (3)$$

donde \bar{r}_0 es el origen de coordenadas.

El potencial vector está definido a menos del gradiente de una función escalar. En particular, en la medida de Landau el mismo se define a partir de la transformación:

$$A_\alpha^L = A_\alpha^G + \nabla_\alpha \lambda = B_\beta r_\gamma \quad (4)$$

donde α , β y γ representan una permutación cíclica de las coordenadas x , y , z y la función escalar es:

$$\lambda = \frac{1}{2} (B_x yz + B_y zx + B_z xy) \quad (5)$$

Para tener en cuenta el momento dipolar magnético intrínseco $\bar{\mu}_I$ del núcleo I , que al interactuar con el campo externo la contribución le produce la energía que define el tensor de apantallamiento, al vector potencial se le agrega el término:

$$\bar{A}_i^{\mu_I} = \bar{\mu}_I \times \frac{(\bar{r}_i - \bar{R}_r)}{|\bar{r}_i - \bar{R}_r|^3} \quad (6)$$

que corresponde a los campos magnéticos producidos por esos núcleos y que no depende de la medida elegida.

Las expresiones finales para los tensores de susceptibilidad ($\bar{\chi}$) y apantallamiento magnético ($\bar{\sigma}$), se describen en la bibliografía para ambas medidas^{4,5}.

Las propiedades magnéticas son invariantes ante transformaciones de medida o traslaciones de origen. Como los cálculos de esas propiedades se hacen

siempre empleando bases finitas, el grado de cumplimiento de dicha invariancia es una indicación de la calidad de la base.

Empleando las relaciones hyperviriales⁶ se obtienen condiciones (reglas de suma) que se satisfacen para la función de onda exacta:

$$\begin{aligned} (P_\alpha, P_\beta)_{-1} &= m_e n \delta_{\alpha\beta} \\ (P_\alpha, T_\gamma)_{-1} &= m_e \langle a | R_\beta^n | a \rangle \\ (P_\gamma, M_{Ia}^n)_{-1} &= -(P_\alpha, M_{Ia}^n)_{-1} = \frac{m_e}{e} \langle a | R_\beta^n | a \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

en unidades atómicas. La primera de estas ecuaciones representa el número de electrones, la segunda el momento dipolar y la última el campo eléctrico.

III. DESCRIPCION DE LOS CALCULOS Y CONCLUSIONES

El primer paso fue optimizar los exponentes de las funciones de polarización (d y d sobre el F) y (p y d sobre el H) para lograr las más adecuadas para el cálculo de las propiedades magnéticas. Las funciones d sobre el F y p sobre el H se optimizaron buscando el máximo de la contribución paramagnética a la susceptibilidad magnética en el gauge de Coulomb, por ser ésta una propiedad definida positiva y que por lo tanto depende en forma monótona de la variación de los exponentes de las funciones de polarización. Esta optimización se efectuó sobre el sustrato (11s7p1d/7s1p) - [5s3p1d/3s1p] sobre el ¹F y el ¹H. A continuación se expandió la función 1d óptima (exponente = 1.63) en dos funciones de tipo d (exponentes $d_1 = 4.010$, $d_2 = 1.188$) contraídos en un conjunto: (11s7p2d/7s1p) - [5s3p1d/3s1p]. Se procedió entonces a adicionar a este último sustrato una función de tipo f sobre el ¹F y una de tipo d sobre el ¹H.

En este caso las variaciones de la contribución paramagnética a la susceptibilidad en la medida de Coulomb resultan poco apreciables, en cambio no sucede lo mismo cuando se trabaja en la medida de Landau, ya que la contribución paramagnética a la susceptibilidad de este gauge es un orden de magnitud superior a la correspondiente al gauge de Landau (ver tabla 3) y por lo tanto mucho más sensible a la variación de exponentes y fue elegida para hallar las funciones óptimas de tipo f y d, sobre el fluor y el hidrógeno respectivamente. En todos los cálculos de sustratos sp se tomaron las tablas de Van Duijneveld⁷.

Finalmente los exponentes d sobre el F y p sobre el

H fueron expandidos en cuatro y tres funciones, respectivamente según el procedimiento de Huzinaga⁶.

Así se fabricaron las bases:

I: (11s7p2d/7s1p) - [5s3pp1d/3s1p] (con d(F)= 4010 y 1188 y p(H) = 0.650).

II: (15s8p4d/10s3p) - no contraída (con d(F)=20.492; 5.512; 1973 y 0.795 y p (H) = 4839; 1.142 y 0.354).

III: (15s8p4d1f/10s3p1d) - no contraída (con f(F) = 0,395 y d(H) = 0.225).

La energía de la molécula de HF calculada para cada una de estas bases se indica en la Tabla 1 con la letra A. La columna B corresponde a bases de idéntico tamaño y contracción que fueron empleadas en trabajos previos⁵⁻⁶. En esta tabla se observa que la energía correspondiente a la base IV es menor que la de cualquiera de las otras. La base IV, es entonces la que minimiza a la energía, pero como puede observarse en la tabla 3, no es la de mejor calidad para describir las propiedades magnéticas, ya que la diferencia entre χ_{av}^L y χ_{av}^C , que debería ser nula para un cálculo con función de onda exacta, es de ~ 30ppm, mientras que para las bases III es de ~ 13ppm que corresponde a un error del 11% en el cálculo y es un valor que se considera muy aceptable para describir susceptibilidades.

Tabla 1: Especificaciones de las bases y energías SCF.

BASE	Esquema de Contracción		Energía SCF (a.u.) ^a	
	GTO	CGTO	A	B
I	(11s7p2d/7s1p)	[5s3p1d/3s1p]	-100.061439347	-100.06215010
II	(15s8p4d/10s3p)	no contraída	-100.06880154	-100.0688379
III	(15s8p4d1f/10s3p1d)	no contraída	-100.06891334	-100.0690942
IV†	(15s8p3d1f/10s2p1d)	no contraída		-100.06975022

† Base tomada de la referencia 2.

^a La columna A indica los resultados correspondientes a la base optimizada en este trabajo y la B corresponde a las bases tomadas de la bibliografía.

Tabla 2: Reglas de suma † de conservación de carga de corriente e invariancia de medida de propiedades magnéticas (a.n) para la molécula de HF.

Base	I	II	III	III(B)
$\langle E_{Hx}^n \rangle$	-2.97085	-3.01548	-3.01548	-3.00909
$\langle M_{Hx}^n \cdot P_y \rangle_{-1}$	2.47221	2.85675	2.91136	2.88852
$\langle E_{Fx}^n \rangle$	0.34588	0.33314	0.33322	0.32191
$\langle M_{Fx}^n \cdot P_y \rangle_{-1}$	-0.12474	-0.47301	-0.50432	-0.22580
$\langle z \rangle$	0.05647	0.0896	0.08814	0.10236
$\langle T_x \cdot P_y \rangle_{-1}$	0.23603	0.05187	0.09759	-0.02918
$\langle T_y \cdot P_x \rangle_{-1}$	0.27504	0.11468	0.17779	0.0809
$\langle P_x \cdot P_x \rangle_{-1}$	7.386	9.110	9.552	9.768
$\langle P_z \cdot P_z \rangle_{-1}$	8.449	9.709	9.844	9.834
$\langle \frac{1}{2} \langle P_\alpha \cdot P_\alpha \rangle_{-1}$	7.740	9.309	9.649	9.790

† Coordenadas en bohr: H₁ = (0.0, 1.64550), F = (0.0, -0.08730)

En la Tabla 3, se muestra los cálculos de las contribuciones paramagnéticas χ^P y la total χ , para las bases optimizadas como parte de este trabajo y para las empleadas en un trabajo previo⁵.

Tabla 3: Susceptibilidad magnética de HF in ppm a.u..

Base ^a	$\chi^P L_{ }$	$\chi^P C_{ }$	$\chi^P L_{\perp}$	$\chi^P C_{\perp}$	χ^L	χ^C
I(A)	19.723	0.0	56.853	7.645	-197.580	-115.932
I(B)	19.972	0.0	52.733	7.568	-200.439	-116.080
II(A)	30.740	0.0	74.672	8.001	-183.160	-116.260
II(B)	35.870	0.0	87.217	7.849	-173.468	-116.548
III(A)	93.131	0.0	121.706	8.094	-131.090	-116.239
III(B)	96.360	0.0	123.036	7.905	-129.413	-116.508
IV(B)	78.912	0.0	106.934	7.868	-145.616	-116.414
Exp. ^b						-115.4±1

^a Para cada una de las bases se indica con (A), a los resultados obtenidos con la base optimizada en este trabajo y con (B) los correspondientes a bases tomadas de la bibliografía, para ambas medidas Landau y Coulomb.

^b Datos experimentales tomados de la Ref. [9]

Se observa que la optimización efectuada no produce cambios significativos en el cálculo de la susceptibilidad. En cambio no sucede lo mismo en el cálculo de los tensores de apantallamiento magnético. En las tablas 4 y 5 se muestran los resultados hallados para el ¹⁹F y el ¹H. en ambas tablas se informan los apantallamientos para cada uno de los núcleos evaluados con origen en el centro de masa (C.M.) y en el núcleo de interés.

La dirección de la unión H-F coincide con el eje z y se indica como dirección paralela.

A medida que se extiende la base (I, II, III) mejora la coincidencia entre los cálculos con origen en el C.M. y en el núcleo. La mejora introducida por la optimización de exponentes es evidente al comparar los resultados correspondientes a la base III generada como parte de este trabajo y a la base III (B) empleada en un trabajo previo⁵.

Justamente, el grado de coincidencia entre los resultados evaluados en distintos orígenes es una medida de la calidad de los cálculos.

Esta calidad puede evaluarse analizando el grado de cumplimiento de las reglas de suma (ver ec. 6) que se describen en la Tabla 2 - para las tres bases propuestas aquí y para la base considerada óptima en la Ref.5.

Comparando las últimas columnas de esta tabla es evidente la mejora en la invariancia de medida que introduce la base III respecto de la III (B).

La conclusión entonces es que es necesario optimizar las funciones de polarización en las zonas cercanas al mínimo de la energía (esto se asegura al no

producir variaciones en los exponentes de substrato σ^p) para obtener resultados más precisos cuando el objetivo es describir propiedades de origen magnético. Un tratamiento similar correspondería aplicar si se tratara de describir en forma precisa propiedades eléctricas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer las facilidades computacionales provistas por el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires para el desarrollo de este trabajo y el financiamiento de la Universidad de Buenos Aires.

Tabla 4 : Apantallamiento magnético en el fluor F^\dagger en ppm en HF para las bases I-III

	Componente	σ^d (C.M.)	σ^p (C.M.)	σ^d (F_1)	σ^p (F_1)	σ (C.M.)	σ (F_1)
I	II	482.128	0.0	482.128	0.0	482.128	482.128
	\perp	481.631	-113.781	482.435	-114.072	367.850	368.363
	Av	481.797	-75.854	482.230	-76.048	405.916	406.182
II	II	481.908	0.0	481.908	0.0	481.908	481.908
	\perp	481.651	-105.250	482.425	-106.349	376.401	376.076
	Av	481.736	-70.167	482.252	-70.899	411.569	411.353
III	II	481.887	0.0	481.887	0.0	481.887	481.887
	\perp	481.660	-105.640	482.434	-106.811	376.020	375.623
	Av	481.736	-70.427	842.251	-71.207	411.309	411.044
III(B) ^a	II	481.854	0.0	481.854	0.0	481.854	481.854
	\perp	481.686	-101.685	482.434	-102.204	380.001	380.233
	Av	481.742	-67.790	482.241	-68.134	413.952	414.107
Exp. ^b	Av						410 \pm 6

\dagger Coordenadas en bohr: $F=(0,0,-0.0873027)$

^a Base tomada de la Ref. 5.

^b Valor experimental tomado de la Ref. 10.

Tabla 5 : Apantallamiento magnético en el hidrógeno H^\dagger en ppm in HF para las bases I-III

	Componente	σ^d (C.M.)	σ^p (C.M.)	σ^d (H_1)	σ^p (H_1)	σ (C.M.)	σ (H_1)
I	II	43.938	0.0	43.938	0.0	43.938	43.938
	\perp	10.315	9.088	140.443	-99.217	19.403	41.226
	Av	21.523	6.059	108.275	-66.145	27.581	42.130
II	II	44.078	0.0	44.078	0.0	44.078	44.078
	\perp	8.010	10.807	140.065	-114.365	18.817	25.685
	Av	20.033	7.204	108.462	-76.243	27.237	32.177
III	II	44.083	0.0	44.083	0.0	44.083	44.083
	\perp	8.601	10.105	140.656	-116.433	19.706	24.233
	Av	2.428	7.404	1108.465	-77.622	27.832	30.843
III(B) ^a	II	44.102	0.0	44.102	0.0	44.102	44.102
	\perp	8.803	10.658	140.638	-115.905	19.401	24.733
	Av	20.569	7.105	108.460	-77.270	27.674	31.160
Exp. ^b	Av					29.2 \pm 0.5	

\dagger Coordenadas en bohr: $H=(0,0,1.6454973)$

^a Base tomada de la Ref. 5.

^b Datos experimentales tomados de la Ref. 10.

BIBLIOGRAFIA

1. M.B.Ferraro, T.E.Herr, P.Lazzeretti, M.Malagoli and R.Zanasi, J.Chem. Phys. (enviado - 1992).
2. P.Lazzeretti, E.Rossi and R.Zanasi, J.Phys. B: At. Mol. Phys. **14**, L 269-L 274 (1981).
3. H.Bethe and E.E.Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer, Berlín, 1957).
4. M.B.Ferraro, T.E.Herr, P.Lazzeretti, M.Malagoli and R.Zanasi, Phys. Rev. A **45**, 6272 (1992).
5. P.Lazzeretti, R.Zanasi, Phys. Rev. A **32**, 2607 (1985).
6. P.Lazzeretti, Adv. Chem. Phys. **75**, 507 (1987).
7. F.B. Van Duijneveld, I.B.M. Res. Rept. RJ 945 (1971)
8. S.Huzinaga, J.Chem. Phys. **42**, 1293 (1965).
9. B.R. Appelman and B.P.Dailey, Adv. Magn. Res. **7**, 23 (1974).