

# OPTIMIZACION DE LOS PARAMETROS DEL METODO DE HÜCKEL EXTENDIDO A PARTIR DE CALCULOS ATOMICOS AB-INITIO

M.M.Branda, R.Ferullo y N.J.Castellani

Planta Piloto de Ingeniería Química, Universidad del Sur y CONICET,

12 de Octubre 1842, 8000 Bahía Blanca.

En el presente trabajo se expone la aplicación de un método Hartree - Fock - Slater atómico en la obtención simultánea de todos los parámetros utilizados en el método de Hückel Extendido con iteración de carga (IEH): los elementos diagonales  $H_{ii}$  del hamiltoniano, las constantes de la relación cuadrática entre  $H_{ij}$  y la carga del átomo y los exponentes de los orbitales de Slater. Los cálculos se realizan para los elementos de la primera fila de la tabla periódica y se emplean posteriormente en una serie de moléculas diatómicas. Las transferencias de carga calculadas con IEH se comparan con las obtenidas por otros métodos de cálculo.

El método de Hückel Extendido (EH) ha sido uno de los métodos semiempíricos de orbitales moleculares más utilizado desde su formulación por Hoffmann<sup>1</sup> en 1963. A pesar de las grandes simplificaciones en que se basa, su principal virtud consiste en permitir la definición de tendencias especialmente en lo que respecta a comparaciones relativas, y en proporcionar una interpretación más simple y clara de las mismas.

En el método EH se encara el problema de N electrones de valencia de una molécula buscando los M orbitales moleculares ( $M \geq N$ ) con energías  $\epsilon_j$  que satisfacen la ecuación:

$$(\underline{H} - \epsilon_j \underline{S}) \underline{C}_j = \underline{0} \quad (1)$$

en una base de M orbitales atómicos de valencia.  $\underline{H}$  y  $\underline{S}$  son las matrices hamiltoniana y de solapamiento, respectivamente. Generalmente, como elemento diagonal  $H_{ii}$  se adopta el potencial de ionización IP del nivel atómico i y el elemento no diagonal  $H_{ij}$  se toma proporcional al promedio aritmético de  $H_{ii}$  y  $H_{jj}$  y al elemento de matriz  $S_{ij}$ .

Una mejora a EH lo constituye el método de Hückel Extendido con Iteración de Carga (IEH), en el cual se varía cada potencial de ionización en función de la carga atómica neta Q correspondiente hasta que la distribución de carga molecular coincide con la prevista empleando un análisis de Mulliken<sup>2</sup>. Se suele usar una relación cuadrática entre IP y Q:

$$IP_{nl}(Q) = A_{nl}Q^2 + B_{nl}Q + C_{nl} \quad (2)$$

Los parámetros  $A_{nl}$ ,  $B_{nl}$  y  $C_{nl}$  ( $n, l =$  números cuánticos) se extraen de datos experimentales<sup>3</sup> o de

cálculos atómicos autoconsistentes<sup>4</sup>.

La base usualmente utilizada es una de orbitales atómicos tipo Slater con componente radial proporcional a  $r^{n-1} \exp(-\xi n_r)$ . La constante de apantallamiento  $\xi_{nl}$  se obtiene ya sea como un parámetro variacional en un cálculo atómico autoconsistente<sup>5</sup> o como un parámetro de ajuste a este tipo de cálculos<sup>6</sup>.

El objetivo del presente trabajo es obtener los parámetros  $\xi_{nl}$ ,  $A_{nl}$ ,  $B_{nl}$  y  $C_{nl}$  de cada orbital atómico a partir de un mismo formalismo, en este caso un cálculo atómico autoconsistente de tipo Hartree-Fock-Slater (HFS). Los elementos elegidos para ello pertenecen a la primera fila de la tabla periódica, desde el litio hasta el flúor.

Se utilizó un programa de cálculo atómico autoconsistente desarrollado por Herman y Skillmann<sup>7</sup> con la aproximación de Slater para el potencial de intercambio<sup>8</sup>, esto es,  $v_x = -\alpha(3\rho/8\pi)^{1/3}$  ( $\rho =$  densidad de carga electrónica,  $v_x$  en Rydbergs). Como constante  $\alpha$  adoptamos los valores optimizados por Schwarz<sup>9</sup>.

A partir de la función de onda numérica correspondiente a cada nivel de energía, se obtuvo por ajuste un orbital de Slater siguiendo dos diferentes criterios: buscando el máximo solapamiento o por comparación con el radio medio  $\langle r \rangle$ .

En la Tabla I se detallan nuestros resultados juntamente con los cálculos de Clementi<sup>5</sup> en los cuales se halló  $\xi$  en forma variacional minimizando la energía total dentro del formalismo de Hartree - Fock (HF). Notemos que, en general, nuestros valores de  $\xi$  según el primer criterio son ligeramente menores que los informados por Clementi, particularmente para los estados menos ligados 2s y 2p. La razón radica en que

**Tabla I: Exponentes de Slater  $\xi$  (en 1/u.a) por ajuste a cálculos HFS según máximo solapamiento (a), o por comparación con el radio medio (b). También se muestran los resultados HF de Clementi (c) (Ref. 5).**

Orbital	$\xi$ (a)	$\xi$ (a)	$\xi$ (a)	
Li	1s	2.6616	2.5782	2.6906
	2s	0.6309	0.6469	0.6396
	2p	0.5231	0.5213	-----
Be	1s	3.6496	3.5731	3.6848
	2s	0.8792	0.8772	0.9560
	2p	0.7079	0.6769	-----
B	1s	4.6365	4.5565	4.6595
	2s	1.2341	1.2266	1.2881
	2p	1.0703	0.9615	1.2107
C	1s	5.6222	5.5370	5.6727
	2s	1.5536	1.5538	1.6083
	2p	1.4508	1.2830	1.5679
N	1s	6.6067	6.5189	6.6651
	2s	1.8599	1.8657	1.9237
	2p	1.8174	1.5923	1.9170
O	1s	7.5909	7.5000	7.6579
	2s	2.1634	2.1692	2.2458
	2p	2.1745	1.8922	2.2266
F	1s	8.5755	8.4794	8.6501
	2s	2.4654	2.4682	2.5638
	2p	2.5177	2.1855	2.5500

**Tabla II: Parámetros  $A_{n_i}$ ,  $B_{n_i}$ ,  $C_{n_i}$  de la relación cuadrática IP (en eV) versus carga atómica neta Q (en e), a partir de datos teóricos HFS (a) o experimentales (b) (Ref. 3).**

Orbital	$A_{n_i}$ (a)	$B_{n_i}$ (a)	$C_{n_i}$ (a)	
	$A_{n_i}$ (b)	$B_{n_i}$ (b)	$C_{n_i}$ (b)	
Li	2s	1.565	9.797	9.833
		-----	4.3	4.8
	2p	3.401	10.109	7.727
Be	2s	3.506	10.370	12.067
		-----	7.2	9.6
	2p	3.306	9.633	8.349
B	2s	1.746	10.855	16.153
		-----	9.8	14.8
	2p	1.723	10.528	10.361
C	2s	1.565	12.423	21.347
		-----	11.9	20.4
	2p	1.646	12.238	13.013
N	2s	1.571	14.151	24.103
		-----	13.7	26.4
	2p	1.696	14.014	15.821
O	2s	1.626	15.894	33.380
		-----	15.2	33.0
	2p	1.751	15.772	18.72
F	2s	1.660	17.633	40.185
		-----	16.2	42.04
	2p	1.782	17.505	121.775
	-----	16.2	19.6	

al minimizar la energía en la Ref. 5, se hacen pesar más los radios cercanos al núcleo, donde las densidades de carga son más altas.

Un resultado similar al presente fue hallado por Burns<sup>6</sup>, quien empleó un ajuste de criterio guiado por la comparación con los momentos  $\langle r^n \rangle$ .

También en la Tabla I podemos observar que los valores de  $\xi$  para los niveles 1s y 2p, según el segundo criterio, son hasta un 10% menores que los obtenidos según el primer criterio, debido al mayor peso otorgado en este último a los radios mayores. Cuando entra en juego un máximo más interno en la distribución de probabilidad, como en el nivel 2s, este efecto se compensa y los valores de  $\xi$  resultantes son prácticamente iguales en los dos criterios de ajuste. En los cálculos IEH posteriores se adoptaron los valores de  $\xi$  según el primer criterio, más cercanos a los valores informados por Clementi.

Posteriormente, aplicando la aproximación del estado de transición<sup>10</sup> que proporciona

$$IP_i = -\epsilon_i(n_i - 1/2), \quad (3)$$

donde  $n_i$  es la población del nivel  $i$  en el estado no excitado del átomo, se estudió la dependencia de IP versus  $Q$ . La carga neta del átomo se varió poblando o despojando el último nivel de valencia del átomo considerado.

Luego se procedió a realizar una regresión cuadrática y obtener los parámetros  $A_{n_i}$ ,  $B_{n_i}$  y  $C_{n_i}$  correspondientes.

En la Tabla II se detallan nuestros resultados juntamente con los valores extraídos del análisis de potenciales de ionización experimentales<sup>3</sup>.

Notemos la concordancia muy buena (dentro del 10%) entre ambos conjuntos de resultados de  $B_{n_i}$  para  $Z \geq 5$  y la pequeña influencia del término cuadrático.

La comparación de los resultados de  $A_{n_i}$  es menos satisfactoria (dentro del 20%) y probablemente más vinculada a las aproximaciones del método HFS. En la Ref.4 se informan un conjunto de valores teóricos de los parámetros  $A_{n_i}$ ,  $B_{n_i}$  y  $C_{n_i}$  similares a los calculados en el presente trabajo, pero aproximados por un modelo de apantallamiento hidrogenoide.

Finalmente se realizaron cálculos IEH de la trans-

**Tabla III: Transferencia de carga electrónica (en e) en la molécula AB de B a A, según IEH(a), CNDO(b), y EE(c). La distancia intermolecular correspondiente proviene de la Ref. 13 o se dedujo con la acuación de Schomaker y Stevenson (d) (ver Ref. 14). Los valores de IP utilizados en EE son de la Ref. 15 y los valores de A (afinidad electrónica) de la Ref. 16.**

Molécula	$\Delta Q$ (a)	$\Delta Q$ (b)	$\Delta Q$ (c)
FO	0.027	----	0.114
FN	0.078	----	0.113
FC	0.129	----	0.178
FB	0.206	0.15	0.284
FBe	0.310	-0.33	0.254
FLi	0.391	0.56	0.402
ON	0.045	0.05	0.009
OC	0.102	0.08	0.058
OB	0.178	0.19	0.161
OBc	0.274	0.40	0.173
OLi	0.300	----	0.265
NC	0.054	0.05	0.042
NB	0.126	0.06	0.133
NLi (d)	0.225	----	0.220
CB (d)	0.061	----	0.108

ferencia de carga  $\Delta Q$  en una serie de quince moléculas diatómicas, con el objeto de determinar el comportamiento de nuestros parámetros. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla III. En la misma tabla se muestran los resultados logrados por Pople<sup>11</sup>, empleando el método CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) y los obtenidos aplicando el método de igualación de electronegatividades (EE) tal como lo describe Gáspár<sup>12</sup>, empleando potenciales de ionización y afinidades electrónicas experimentales. En todos los casos hay coincidencia entre los tres métodos en el signo positivo de la transferencia de carga, desde el elemento de menor al de mayor electronegatividad. Las discrepancias que se observan respecto de los otros métodos son menores que 0.05 - 0.06 unidades de carga electrónica ( $= e$ ) en dieciocho de los veinticuatro casos posibles. En el resto de los casos las discrepancias están en el rango 0.08 - 0.10e (para FO, FB y OBe) al comparar con EE y en el rango 0.13 - 0.17 e (para OBe y FLi) al comparar con CNDO. Un caso especial los constituye el cálculo CNDO para FBe donde  $\Delta Q = -0.33 e$  mientras que IEH y EE predicen + 0.31 e y + 0.254 e respectivamente. Observemos que la concordancia con EE es relativamente mejor que con CNDO. Debemos indicar también que en el caso de OBe el método CNDO sobreestima  $\Delta Q$  en + 0.13 e respecto IEH, mientras que EE lo subestima en -0.10e.

En lo que respecta a las discrepancias expresadas

en forma porcentual, la comparación con CNDO está dentro del 30% en todos los casos, excepto para NB ( $\Delta Q < 0.1 e$ ) y para FBe (ver más arriba). Lo mismo ocurre en la comparación con EE, excepto para OBe ( $\Delta Q < 0.1 e$ ).

Como conclusión, nuestros cálculos de tipo IEH realizados empleando parámetros provenientes del mismo formalismo teórico, un cálculo atómico HFS, predicen transferencias de carga que en general concuerdan satisfactoriamente con cálculos de tipo CNDO o EE. De esta manera se elimina cierta arbitrariedad cometida al adoptar parámetros de diversas fuentes, con diferente grado de aproximación.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico del CONICET para la realización de este trabajo

## REFERENCIAS

1. R.Hoffmann, J.Chem.Phys. **39**, 1397 (1963)
2. R.S.Mulliken, J.Chem. Phys. **48**, 1833 (1955)
3. S.P.Mc Glynn, L.G.Vanquickenborne, M. Konoshiva y D. G. Carroll, Introduction to Applied Quantum Chemistry (Holt, Rinehart y Winston, New York, 1972) p. 97
4. J. L. Gázquez y A. Vela, J. Phys. Chem. **92**, 5688(1988)
5. E.Clementi y D.L.Raimondi, J.Chem.Phys. **38**, 2686 (1963)
6. G.Burns, J. Chem.Phys. **41**, 1521 (1964)
7. F.Hermann y S.Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice - Hall, New Jersey, 1963)
8. J.C.Slater, Quantum Theory of Atomic Structure (Mc. Graw - Hill, New York, 1960)
9. K.Schwarz, Phys. Rev. B. **5**, 2466 (1972)
- 10 J.C.Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids (Mc Graw - Hill, New York, 1974) Vol.4.
- 11 J.A.Pople y D.L.Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory (Mc.Graw - Hill, New York, 1970) p. 89.
- 12 R.Gáspár y A.Nagy, Collection Czechoslovak Chem. Commun. **53**, 2017(1988).
- 13 K.P.Huber y G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure (Van Nostrand, New York, 1979),Vol.IV.
- 14 F.A.Cotton y G.Wilkinson, Advances Inorganic Chemistry (Interscience, New York, 1972)
- 15 W.Lotz, J.Opt. Soc. Ame. **60**, 206 (1970)
- 16 H.Hotop y W.C. Lineberger, J.Phys. Chem. Ref. Data **4**, 539 (1975)