

LES FUNCIONS DE BASE FLOTANTS EN CÀLCULS AB INITIO; PROPIETATS ESTRUCTURALS, GRAU DE FLOTACIÓ I EL TEOREMA DEL VIRIAL

M. Duran i S. Simon

Departament de Química, Institut de Química Computacional. Universitat de Girona
C/Albereda 5 - 17071-Girona (Catalunya)

RESUM

Dins de les equacions de Hartree-Fock-Roothaan, les funcions de base flotants són aquelles funcions les posicions de les quals es deixen optimitzar independentment de la posició dels nuclis sobre les quals estan centrades inicialment. En aquest article es mostra que aquestes funcions se separen més o menys dels àtoms depenent de l'exponent de les gaussianes que formen la base. Si aquest és petit, és a dir, si la gaussiana és prou difusa, la separació serà més gran que no pas en el cas en què l'exponent és gran i per tant la gaussiana és més contracta. Aquesta separació gairebé no depèn de si s'optimitzen nuclis i funcions simultàniament o tan sols funcions, i per tant la geometria de la molècula no varia gaire quan utilitzem funcions de base flotants. Quan s'aplica un camp elèctric uniforme aquesta separació continua seguint la mateixa tendència: les gaussianes més difuses seguiran més el camp que no pas aquelles més contractes. Finalment, si es fa que les funcions de base flotants compleixin el teorema del virial, mitjançant un reescalat dels exponents, les geometries i energies canvien menys en el cas de tenir una funció d'ona flotant que no pas quan tenim una funció de base fixa.

RESUMEN

Entre de las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan, las funciones de base flotantes son aquellas funciones cuyas posiciones se pueden optimizar con independencia de las posiciones de los núcleos sobre las que estan centradas inicialmente. En el presente artículo se muestra que dichas funciones se separan más o menos de los átomos dependiendo del exponente de las gaussianas que forman la base. Si éste es pequeño, es decir, si la gaussiana es lo bastante difusa, la separación será mayor que en el caso en que el exponente es grande y, por lo tanto, la gaussiana es más contracta. Dicha separación casi no depende de si se optimizan núcleos y funciones simultáneamente, o sólo funciones, y por lo tanto la geometría de la molécula no varía mucho cuando utilizamos funciones de base flotantes. Cuando se aplica un campo eléctrico uniforme la separación continúa siguiendo la misma tendencia: las gaussianas más difusas seguirán más el campo que aquellas más contractas. Por último, si se hace cumplir a las funciones de base flotantes el teorema del virial, mediante un reescalado de los exponentes, las geometrias y energías cambian menos cuando se tiene una función de onda flotante que cuando tenemos una función de base fija.

ABSTRACT

Within the Hartree-Fock-Roothaan formalism, floating functions are those whose positions are optimized independently of the positions of the nuclei where they are centered. In this article we show how much these functions are separated from the corresponding nucleus, depending on the gaussian exponent. For small exponents, i.e., for diffuse gaussians, the separations will be larger than for large exponents. When gaussian positions are optimized or both gaussian and nuclei coordinates are optimized the trend of separations is similar, so the molecular geometry does not change very much. If a uniform electric field is applied the gaussian functions exhibit the same trend: diffuse gaussians are displaced by the field to a larger extent than compact ones. Finally, if the virial theorem is fulfilled, with a proper expo-

ment scaling, geometries and energies change less when floating functions are used as compared to changes of geometries calculated with fixed basis set.

Keywords: Floating functions; Molecular orbitals; Diis; Ab initio methods; Electric field; stark effect.

I - INTRODUCCIÓ

Dins el context de les equacions de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) de la mecànica quàntica molecular, les funcions de base flotants són aquelles que no estan necessàriament centrades sobre els nuclis atòmics, i, per tant, les seves posicions poden ser optimitzades per tal de d'obtenir una energia més baixa que l'obtinguda amb HFR. La utilització d'aquestes funcions comporta dos grans avantatges: en primer lloc, disminueixen el temps de càlcul quan es porten a terme les derivades de l'energia; en segon lloc, milloren els càlculs de propietats moleculars elèctriques.

Les causes d'aquestes avantatjoses qualitats són degudes al fet que les funcions d'ona flotants tenen les característiques següents, la primera de les quals és que compleixen el teorema de Hellmann-Feynman,

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Psi \rangle \quad (1)$$

i per tant es disposa d'una forma ràpida de calcular el gradient de l'energia, ja que aquest gradient tan sols dependrà de la part potencial del hamiltonià, en el cas que λ siguin les coordenades dels nuclis, i no comportaria derivacions de les integrals bi-electròniques, de les quals n'hi ha de l'ordre de la 4a potència del nombre de funcions de base. Una segona característica és que tenen propietats de funcions de polarització, atès que el núvol electrònic es polaritza molt més per efecte d'un camp elèctric aplicat si les funcions es poden separar dels nuclis. Per tant, es pot tenir una millor descripció electrònica amb un mateix nombre de funcions de base, o, alternativament, una funció d'ona d'una determinada qualitat obtinguda amb funcions de base fixes es pot aconseguir amb un mínim de funcions de base flotants, amb el consegüent estalvi computacional.

Un dels primers treballs pioners en el desenvolupament d'estudis de funcions flotants va ser el publicat per Hurley (1964), el qual va introduir el concepte de funcions flotants i, per tant, va obrir el camí per a altres investigacions. Més endavant, Frost (1967) va treballar amb funcions gaussianes esfèriques flotants (FSGO), les quals canvien de posició i mida, és a dir, els paràmetres d'optimització són els exponents i el centre de la funció. Gerratt (1968a,b) va fer més tard un estudi, considerat clàssic en la química quàntica, de les equacions Hartree-Fock pertorbades-acoblades, on apareix el terme corresponent a la força de Hellmann-Feynman. Després, Nakatsuji (1972) va utilitzar en uns estudis molt clarificadors el teorema electrostàtic de Hellmann-Feynman per desenvolupar un nou concepte de forces. Sadlej (1977, 1978) va treure més endavant uns treballs altament interessants sobre "Electric Field Variant Gaussian Orbitals" (EFVGTO), és a dir gaussianes variants amb el camp elèctric. La idea principal consisteix a construir una base de funcions que sigui explícitament dependent de la força del camp elèctric aplicat. Aquell mateix any, Nakatsuji (1978) va tornar a publicar un estudi

sobre la Teoria Electroestàtica de Forces, aquesta vegada basant-se en càlculs sobre funcions de base flotants. Acabada la dècada dels setanta, Huber (1980) va efectuar uns estudis preliminars sobre els problemes de l'optimització de la geometria en el cas de tenir funcions de base flotant. Després d'uns anys d'aparent oblit, al final de la dècada passada Hurley (1987) va continuar el tema de l'optimització de geometria de molècules amb funcions de bases flotants. Un excel·lent estudi molt sistemàtic va ser el que van dur a terme una mica més tard Helgaker i Almlöf (1988), on s'utilitzaven les funcions d'ona flotants per estudiar sistemàticament propietats moleculars com l'energia, les distàncies d'enllaç i les polaritzabilitats, per a diferents bases, flotants i fixes. Poc després, Gründler *et al.* (1989) van fer un estudi de les molècules de H/He en camps forts. Per fer-lo varen utilitzar les FSGO, atesa la bona descripció que donen de l'estructura electrònica tant en la regió d'enllaç com en el nucli. Ja més recentment, Hirao (1991) va tornar a utilitzar funcions flotants per fer un estudi de funcions d'ona que compleixin el teorema de Hellmann-Feynman. Finalment, Vianna *et al.* (1992) han investigat la construcció de conjunts de base d'alta qualitat, per tal que el teorema de Hellmann-Feynman pugui ser el màxim d'aplicable en bases gaussianes fixades als nuclis.

En resum, els estudis realitzats fins avui sobre funcions de base flotants no són gaire nombrosos i molt menys encara es poden considerar complets, encara que és especialment notable l'anàlisi sistemàtica de propietats de Helgaker i Almlöf (Helgaker, 1988).

Un dels objectius del nostre grup de treball és l'aprofundiment en les possibilitats que els diversos mètodes mecànico quàntics ofereixen per a l'estudi de l'estructura i reactivitat molecular. Precisament les funcions de base flotants, poc explotades fins ara, prometen oferir una alternativa ràpida, barata i precisa als mètodes convencionals (SCF) basats en el mètode CLOA, aproximació d'orbitals moleculars, equacions de Hartree-Fock Roothaan.

En un article recent (Simon, 1994) s'ha mostrat que és fàcil convergir una funció d'ona construïda amb funcions de base flotant si es fa servir l'algorisme DIIS proposat per Pulay (Császár, 1984). En el mateix treball es fa veure la utilitat de les funcions flotants per determinar propietats elèctriques i espectroscòpiques.

L'objectiu d'aquest article és analitzar el comportament de les funcions de base respecte de les posicions nuclears, amb camp elèctric aplicat i sense, i fer cinc cèntims del compliment del teorema del virial ($V=-2T$) en l'energia de sistemes optimitzats.

En l'apartat següent es descriu una petita idea de l'aparellatge metodològic, mentre que en el tercer apartat es donen els resultats d'aplicar el codi desenvolupat, analitzant-los escaientment.

II - DESENVOLUPAMENT METODOLÒGIC

Tot seguit es fa esment de la implementació computacional dels diferents algorismes necessaris per aconseguir un programa que permeti flotar les funcions gaussianes, determinar propietats elèctriques, introduir l'efecte d'un camp elèctric i satisfer el teorema del virial.

Partint del codi Micromol (Amos, 1986), que permet trobar funcions d'ona amb bases fixades als nuclis, s'ha modificat lleugerament el programa a fi que els vectors de posició de nuclis i gaussianes siguin diferents. Així, el procés d'aconseguir una funció d'ona flotant donada una geometria fixa consisteix a minimitzar $E(\mathbf{X}, \mathbf{R})$, on \mathbf{R} és el conjunt de posicions de les gaussianes i \mathbf{X} dels nuclis.

Llavors cal definir el vector de derivades de l'energia, que no és res més que la diferència entre la derivada de l'energia respecte als desplaçaments nuclears amb les funcions enganxades (la donada pels programes típics "ab initio") i la força Hellmann-Feynman:

$$\frac{dE}{dX_i} = \frac{dE}{dR_i} - \left\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial X_i} \right| \psi \right\rangle \quad (2)$$

Convergir la funció d'ona fent servir gaussianes flotants demana, per tant, minimitzar l'energia respecte a la posició de les gaussianes. Encara que es va provar de fer servir el mateix algorisme d'optimització que l'existent al programa Micromol, que es basa en una modificació del mètode Newton-Raphson, el fet que els gradients resultants són molt grans i extremadament sensibles a petits canvis de posició comporta problemes greus. Ha calgut recórrer al mètode DIIS (Császár, 1984), que se'ns ha mostrat convergent gairebé sempre.

Atès que convergir la funció d'ona flotant vol dir optimitzar unes coordenades geomètriques, les de les gaussianes, un cost semblant ha de tenir optimitzar simultàniament coordenades de nuclis i funcions, és a dir, portar a una força Hellmann-Feynman nul·la. En aquest cas, hi ha un conjunt de 6N coordenades i 6N derivades que s'utilitzen per cercar un mínim energètic a la hipersuperfície de potencial 6N-dimensional.

Flotar la base a geometria fixa, i flotar la base amb optimització simultània de la geometria, són dues noves opcions implementades al programa Micromol, que seran utilitzades àmpliament en aquest article. Com es mostra en un altre treball nostre (Simon, 1994), el cost d'optimitzar una geometria amb funcions de base flotants és més o menys el doble que el cost de fer-ho amb funcions fixes.

III - APLICACIONS

En aquest apartat presentem els resultats obtinguts amb l'aplicació del programa desenvolupat. L'estructura d'aquest apartat és la següent: en primer lloc, es discuteix com se separen les funcions del nucli en aplicar un camp i sense fer-ho. Posteriorment, es veu com i quant la flotació de la base afecta les propietats geomètriques. Finalment, s'analitzen els resultats obtinguts en fer complir el teorema del virial.

Per satisfer el teorema de Hellmann-Feynman, és a dir, per optimitzar la posició de les funcions de base, es pot flotar les gaussianes corresponents a un determinat àtom com a un tot. Ara bé, una força Hellmann-Feynman que sigui nul·la correspon, de fet, a un sumatori de forces respecte a cada una de les capes de gaussianes. Si a més a més es permet que cada subcapa (s, p, d, f , etc.) de gaussianes estigui posicionada independentment i de la millor manera possible, es continua complint el teorema de Hellmann-Feynman i l'energia és encara més baixa. En aquest article, aleshores, s'analitzarà el resultat de flotar de diverses formes els diferents conjunts de funcions gaussianes.

En aquest estudi s'ha utilitzat majoritàriament una base que quan és fixa s'anomena doble-zeta (DZ) d'Huzinaga (1965) amb la contracció de Dunning (1970). Per a l'hidrogen, això equival a tenir dos funcions de base $1s$ ($1s_1, 1s_0$), i per als àtoms de la segona fila equival a tenir $1s_1, 1s_0, 2s_1, 2s_0, 2p_1, i 2p_0$. Per això, per al carboni, per exemple, es pot pensar en múltiples esquemes de flotació, alguns dels quals seran exposats i descrits més endavant.

Altres bases que s'han utilitzat en aquest treball són la STO-3G de Pople (Hehre, 1969) i la DZP, que és l'esmentada doble-zeta complementada amb funcions de polarització. Aquestes últimes funcions utilitzades es caracteritzen per tenir un número quàntic angular elevat. La STO-3G (Helhre, 1969), anomenada mínima, per al cas de l'hidrogen equival a tenir un orbital de base $1s$, mentre que per als àtoms de la segona fila equival a $1s, 2s, 2p$. En una base DZP, en canvi, per al cas de l'hidrogen s'afegeix una funció de base $2p$ amb exponent 1.0, i per tant equival a tenir tres funcions de base $1s, 1s_0, 2p$. Per als àtoms de la segona fila, s'hi incorpora una funció $3d$, la qual té exponents diferents segons quin sigui l'àtom: per al carboni tenim un exponent de 0.75, per al nitrogen de 0.80 i per a l'oxigen de 0.85. Per tant, en aquests àtoms introduir funcions de polarització equival a tenir els orbitals de base següents: $1s, 1s_0, 2s, 2s_0, 2p, 2p_0, 3d$.

Tal com s'ha dit, s'han fet tots els càlculs al nivell Hartree-Fock restringit, ja que tots els sistemes estudiats tenen un nombre parell d'electrons, i que no hi ha estats excitats propers en energia. En aquest article se centra l'atenció a avaluar la influència de la flotació de les funcions de base, més que no pas a determinar l'efecte de la grandària de la base o de la manca d'energia de correlació.

A - Variació de la posició de les funcions de base

Vegem primer com es desplacen les funcions de base del nucli, en diferents molècules i amb diferents desdoblaments de la flotació de les funcions de base. Sempre es partirà de geometries optimitzades de base fixa. També comentarem la variació que tenen en funció del mètode utilitzat: l'anomenat mètode 0, optimització només de les funcions de base, i el mètode 2, optimització simultània de la posició de les funcions de base i dels nuclis. També s'observarà la influència del camp elèctric.

En les taules d'aquest article s'indica de cada funció de base, o conjunt de funcions, el que ha variat respecte de la posició del nucli on estaven inicialment centrades (per començar una sèrie de càlculs determinats es parteix d'un punt on les gaussianes estan centrades als nuclis). En el CO tan sols tindrem variacions en l'eix de les z , que és on tenim definida la molècula. Quan parlem de l' H_2O , tindrem variació en l'eix de les z en el cas de l'àtom d'oxigen i en l'eix de les z i les x en el cas de l'àtom d'hidrogen, tal com s'indica en la taula corresponent.

En primer lloc, fem un estudi de com es desplacen aquestes funcions respecte al nucli sense aplicar-hi cap camp. En la taula 1, tenim la molècula de CO, a la qual hem aplicat tres diferents esquemes de flotació, tal com són indicats sota la taula. Per veure l'efecte de la flotació pura, aquesta molècula ha estat calculada amb el mètode 0, és a dir, tan sols optimitzant la posició de les funcions de base, però mantenint la dels nuclis fixos; en cursiva tenim els valors en el cas d'optimitzar les posicions de les gaussianes i les dels nuclis simultàniament, pel mètode 2. Si comparem com se separen les funcions en l'àtom de carboni i en l'àtom d'oxigen, trobem que, en el carboni, la separació de les funcions en cada un dels diferents esquemes de flotació és de l'ordre de tres a quatre vegades més gran. Això és pel fet que les gaussianes que formen la base del carboni són més difuses i, per tant, tenen més llibertat de moviment. Si ara comparem els diferents esquemes de flotació, trobem en el $CO_{(s)}$ que si optimitzem la capa $2p$ independentment de les capes $1s$ i $2s$ la primera se separa molt més que les altres dues. Això passa perquè en optimitzar la capa $1s$ i $2s$ conjuntament, com que la primera és molt interna, i per tant molt poc difusa, està

		$CO_{(0)}$	$CO_{(2)}$	$CO_{(2)}$
C	<i>1s, 1s₀</i>	-0.0001	-0.0001	-0.0001
		<i>-0.0001</i>	<i>-0.0001</i>	<i>-0.0015</i>
	<i>2s, 2s₀</i>	-0.0001	-0.0762	0.1293
		<i>-0.0001</i>	<i>-0.0768</i>	<i>0.1448</i>
	<i>2p, 2p₀</i>	-0.0808	-0.0762	-0.0827
		<i>-0.0817</i>	<i>-0.0768</i>	<i>-0.0840</i>
O	<i>1s, 1s₀</i>	0.0001	0.0000	0.0000
		<i>0.0001</i>	<i>0.0000</i>	<i>0.0000</i>
	<i>2s, 2s₀</i>	0.0001	0.0221	0.0125
		<i>0.0001</i>	<i>0.0223</i>	<i>0.0085</i>
	<i>2p, 2p₀</i>	0.0222	0.0221	0.0223
		<i>0.0225</i>	<i>0.0223</i>	<i>0.0226</i>
$CO_{(0)} \{4s, 2p; 4s, 2p\}$				
$CO_{(2)} \{2s, 2s2p; 2s, 2s2p\}$				
$CO_{(2)} \{2s, 2s, 2p; 2s, 2s, 2p\}$				

Taula 1 - Variació de les funcions de base en l'eix z per a CO amb base DZ, mètode 0 i, en cursiva, mètode 2.

molt més concentrada i actua gairebé com a càrrega puntual amb el nucli, té menys llibertat i per tant tendirà a estar-hi propera. El donem cas, $CO_{(0)}$, tenim les funcions de "core" i les de valència per separat. Com és d'esperar pels seus exponents més grans, les funcions de valència se separen bastant més que les de "core". Finalment, en el $CO_{(2)}$ deixem optimitzar cada capa per separat. Podem observar que la que més se separa és la capa 2s, molt més que no pas la 2p; això és perquè la 2s és més difusa que la 2p. Si comparem els resultats obtinguts amb el mètode 0 i el mètode 2, trobem que la variació de les gaussianes és molt semblant. Per tant, la part més important de flotar la funció d'ona és la corresponent a l'optimització de les posicions de les funcions de base i els canvis de distàncies internuclears afecten poc a la flotació.

En la taula 2 s'exposen resultats semblants, però ara amb la molècula d' H_2O . Igual que abans, sota la taula hi ha l'especificació de com es desdobra la base. Si comparem la separació de les funcions de base en cada un dels àtoms de l' H_2O , veiem que en l'oxigen aquesta és molt més petita que no en els hidrògens. Igual que abans, això és a causa de les gaussianes que formen la base, les de l'hidrogen són més difuses que no pas les de l'oxigen, per tant tornem a tenir més llibertat de moviment. De fet, és als hidrògens on la separació entre nucli i gaussianes associades és més gran. Respecte dels diferents desdoblaments de la base, en l' $H_2O_{(0)}$ se separa la capa de "core" de la de valència, per a l'oxigen, i per a l'hidrogen en tots els casos separen les dues funcions de base. Igual que en el cas del CO, tenim que la capa de valència, en ser més difusa, se separarà molt més, en el cas de l'oxigen, que no la de "core"; així també, la capa 1s₀ de l'hidrogen, per la mateixa raó, se separa de l'ordre de deu vegades més que la 1s. Aquesta variació també la tenim en l'eix de les x per al cas de l'hidrogen, on la gaussiana més difusa s'allunyarà

		$H_2O_{(0)}$	$H_2O_{(2)}$
O	$1s, 1s_0$	-0.0001	-0.0001
		-0.0001	-0.0001
	$2s, 2s_0$	-0.0160	-0.0275
		-0.0162	-0.0270
	$2p, 2p_0$	-0.0160	-0.1587
	-0.0162	-0.1648	
H	$1s, z$	0.0402	0.0400
		0.0403	0.0415
	x	0.0666	0.0663
		0.0666	0.0662
	$1s_0, z$	-0.5243	-0.5222
		-0.5313	-0.5253
x	0.1363	0.1357	
	0.1467	0.1433	
H	$1s, z$	0.0402	0.0400
		0.0403	0.0415
	x	-0.0666	-0.0663
		-0.0666	-0.0662
	$1s_0, z$	-0.5243	-0.5222
		-0.5313	-0.2184
x	-0.1364	-0.1356	
	-0.1467	-0.1433	
$H_2O_{(0)} \{2s, 2s2p; s, s; s, s\}$			
$H_2O_{(2)} \{2s, 2s, 2p; s, s; s, s\}$			

Taula 2 - Variació de les funcions de base en l'eix z i x, per a H_2O en base DZ, amb mètode 0 i, en cursiva, amb mètode 2. (u.a.)

		Δz Δx
Zn	$1s$	0.0000
	$2s, 2p$	0.0004
	$3s, 3p$	0.0003
	$4s$	-0.0651
	$3d$	0.0004
O	$1s$	0.0001
	$2s, 2p$	-0.0008
H	$1s$	0.0800 0.1047

Taula 3 - Variació de les gaussianes per al $ZnOH^+$, amb base mínima. Mètode 2. (u.a.)

del nucli quasi un ordre de 20 vegades més. En el segon cas, $H_2O_{(2)}$, optimitzem cada una de les capes per separat. El comportament és bastant semblant a la majoria dels casos abans esmentats, on la gaussiana més difusa és la que més se separa. Finalment, en l' $H_2O_{(0)}$, on hem deixat optimitzar cada una de les funcions per separat, l'únic comentari interessant a fer és que segueixen la mateixa regla que en tots els altres exemples, on les funcions amb gaussianes d'exponent més petit són més difuses, per tant tenen més llibertat de moviment. Veiem que els resultats d'utilitzar el mètode 0 o el mètode 2 són molt iguals. Per tant, la part més important és la corresponent a l'optimització de les posicions de les funcions de base.

Un exemple amb metalls, el $ZnOH^+$, és l'exposat en la taula 3, en el qual hem optimitzat els nuclis i les funcions per separat. Es pot veure que la capa més interna del metall no varia i en la majoria de les altres la seva variació és mínima, a excepció de la funció $4s$, la qual, com que és la més difusa, està més lliure i per tant varia molt més que les altres. Tot i això no és que ho faci gaire. Com sempre, les funcions que es troben sobre l'àtom d'hidrogen són les que més varien, ja que, com hem estat repetint en tot aquest apartat, són les que es troben més lliures, pel seu petit exponent.

		F=0.0	F=-0.1 (u.a.)
O	$1s, 1s_0$	0.0001	0.0002
	$2s, 2s_0$	-0.0768	0.0821
	$2p, 2p_0$		
C	$1s, 1s_0$	0.0000	0.0000
	$2s, 2s_0$	0.0223	0.0186
	$2p, 2p_0$		
O	$1s, 1s_0$	-0.0001	-0.0001
	$2s, 2s_0$	-0.0162	-0.0205
	$2p, 2p_0$		
H	$1s_i$	0.0403	0.0297
	$1s_0$	0.0666	0.0673
H	$1s_i$	-0.5313	-1.0161
	$1s_0$	0.1467	0.3725
H	$1s_i$	0.0403	0.0297
	$1s_0$	-0.0666	-0.0673
	$1s_i$	-0.5313	-1.0161
	$1s_0$	-0.1467	-0.3725
CO {2s, 2s _{2p} ; 2s, 2s _{2p} }			
H ₂ O {2s, 2s, 2p; s, s, s}			

Taula 4 - Variació de les gaussianes a camp 0 i a camp fort, per a la molècula de CO i la de H₂O.

Tot seguit fem un estudi de com varien les funcions de base en aplicar-hi un camp elèctric fort, de 0.1 u.a., un cop s'optimitza la posició de les gaussianes. En tots dos casos exposats, per a la molècula de CO i la de H₂O, el camp elèctric s'ha aplicat en la direcció de l'eix de les z, on tenim definida la molècula. Aquests càlculs han estat realitzats amb una base DZ i amb diferents esquemes de flotació. L'efecte del camp s'inclou com a pertorbació en el hamiltonià monoelèctric i la funció d'ona electrònica es recalcula, permetent relaxar el núvol electrònic.

En la taula 4 tenim una comparació de com es desplacen les funcions de base respecte al nucli en aplicar un camp de 0.1 u.a. i quan no n'hi apliquem cap, en el cas de la molècula de CO i la de H₂O. En la molècula de CO, quan apliquem un camp elèctric, veiem que la posició de les gaussianes en l'àtom de carboni es desplaça cap a l'altra banda. La part de la base que més es desplaça és la corresponent a les funcions de valència, ja que en ser més difuses tenen més llibertat de moviment. L'àtom d'oxigen té les gaussianes amb exponents més grans, més contractes, per tant la densitat està més concentrada en el nucli; això fa que tinguin més dificultat per desplaçar-se, tal com es veu en la taula, i que, per tant, aquestes no pateixin l'efecte del camp. Si mirem la molècula d'H₂O, podem veure que la variació de la posició les funcions en l'àtom d'oxigen amb camp i sense no varia gaire. Això és a

	STO-3G	DZ	DZP
H ₂	-1.1175	-1.1267	-1.1312
	<i>-1.1218</i>	<i>-1.1304</i>	<i>-1.1314</i>
ΔE	-0.0041	-0.0037	-0.0002
CO	-111.2254	-112.6853	-112.7594
	<i>-111.2267</i>	<i>-112.6857</i>	<i>-112.7594</i>
ΔE	-0.0013	-0.0004	-0.0000
H ₂ O	-74.9547	-76.0110	-76.0469
	<i>-74.9587</i>	<i>-76.0199</i>	<i>-76.0474</i>
ΔE	-0.0040	-0.0089	-0.0005
NH ₃	-55.4554	-56.1805	-56.2097
	<i>-55.4590</i>	<i>-56.1891</i>	<i>-56.2102</i>
ΔE	-0.0036	-0.0086	-0.0005
C ₂ H ₄	-77.0739	-78.0120	-78.0506
	<i>-77.0778</i>	<i>-78.0206</i>	<i>-78.0508</i>
ΔE	-0.0039	-0.0086	-0.0002
H ₂ CO	-112.3543	-113.8307	-113.8953
	<i>-112.3576</i>	<i>-113.8363</i>	<i>-113.8955</i>
ΔE	-0.0033	-0.0056	-0.0002

Taula 5 - Energies electròniques en u.a. En cursiva els valors per a funcions flotants.

causa de la gran densitat que hi ha en aquest àtom, la qual cosa no permet que es desplaci gaire. En el cas de l'àtom d'hidrogen, en tenir les gaussianes més difuses, el desplaçament que tenen respecte al nucli és considerable. A més, en aplicar-hi un camp, aquest desplaçament es duplica, tant sobre l'eix de les z com sobre l'eix de les x. En les funcions de base més internes, el desplaçament no és tan acusat.

Per tant, en general, observem que el camp té un efecte més gran en la flotació de les funcions més difuses, perquè no tenen la densitat tan concentrada i per tant estan més lliures del nucli per poder-se desplaçar.

B - Energies

Tot seguit es fa una anàlisi de com varien les energies quan flotem les funcions de base. En tots els casos exposats les funcions de base de cada àtom s'optimitzen en un esquema de flotació on les ajuntem totes. L'optimització és simultània a la dels nuclis (mètode 2).

En la taula 5 tenim el valor de l'energia en cas de bases fixes i a sota, en cursiva, el valor per a funcions flotants. A més, tenim el valor de l'increment d'energia que hi ha hagut, que són sempre negatius. En totes les molècules, quan flotem les funcions de base (mètode 2) l'energia és més baixa que quan tenim les funcions de

		STO-3G	DZ	DZP	EXP
H_2	r_{HH}	0.7122	0.7310	0.7329	0.746
		<i>0.7092</i>	<i>0.7309</i>	<i>0.7322</i>	
CO	r_{CO}	1.1455	1.1379	1.1175	1.1281
		<i>1.1525</i>	<i>1.1378</i>	<i>1.1174</i>	
H_2O	r_{OH}	0.9903	0.9514	0.9441	0.9575
		<i>0.9926</i>	<i>0.9485</i>	<i>0.9434</i>	
	<HOH	99.6512	112.5159	106.6075	104.51
		<i>100.0852</i>	<i>111.8559</i>	<i>106.6845</i>	
NH_3	r_{NH}	1.0325	0.9944	1.0010	1.0116
		<i>1.0345</i>	<i>0.9949</i>	<i>1.0006</i>	
	<HNNH	104.1614	116.2961	108.1978	106.68
		<i>103.8416</i>	<i>115.0130</i>	<i>108.2247</i>	
C_2H_4	r_{CH}	1.0820	1.0746	1.0773	1.071
		<i>1.0819</i>	<i>1.0741</i>	<i>1.0772</i>	
	r_{CC}	1.3060	1.3338	1.3249	1.353
		<i>1.3069</i>	<i>1.3351</i>	<i>1.3249</i>	
	<HCH	115.7690	116.3975	116.8792	116.5±1.2
		<i>115.7690</i>	<i>116.4712</i>	<i>116.8712</i>	
H_2CO	r_{CO}	1.2171	1.2167	1.1888	1.203±0.003
		<i>1.2167</i>	<i>1.2170</i>	<i>1.1888</i>	
	r_{CH}	1.1014	1.0841	1.0945	1.099±0.009
		<i>1.1013</i>	<i>1.0844</i>	<i>1.0948</i>	
	<HCH	114.5260	116.8488	116.3845	119.9
		<i>114.6952</i>	<i>116.8614</i>	<i>116.6530</i>	

Taula 6 - Distàncies d'enllaç en Å i angles de valència en graus, en cursiva els valors en funcions flotants.

base fixes. Si mirem com varia l'increment d'energia en cada molècula veiem que en la molècula de CO és on varia menys. Això és pel fet que, en ser l'única molècula que no té àtoms d'hidrogen, les gaussianes que formen la base són més contractes, per tant no tenen tanta llibertat com les molècules amb àtoms d'hidrogen, perquè la base és difusa i per tant les gaussianes es relaxaran més. Veiem que el cas en què varia més és en la molècula d'hidrogen, ja que té les gaussianes més difuses. Si ara comparem les bases, en general quan més gran és la base menys varia l'energia, ja que amb bases més grans més a prop s'està del límit Hartree-Fock.

C - Distàncies i angles

A la taula 6 tenim les distàncies d'enllaç i angles de valència per a diferents molècules. Els valors en cursiva són per a funcions de base flotants. La variació de les

		-V/T	Energia (Elect. + rep.nucl.)
CO	O{4s2p} C{4s2p}	2.0002	-112.6853
	O{2s,2s2p} C{2s,2s2p}	2.0046	-112.7265
	O{4s,2p} C{4s,2p}	2.0050	-112.7264
	O{2s,2s,2p} C{2s,2s,2p}	2.0004	-112.7277
H ₂ O	O{4s2p} H{2s}	1.9999	-76.0199
	O{2s,2s2p} H{s,s}	1.9998	-76.0285
	O{2s,2s,2p} H{s,s}	1.9998	-76.0285
	O{s,s,s,s,p,p} H{s,s}	2.0001	-76.0349

Taula 7 - Valors de "-V/T" per a diferents desdoblaments de la base.

distàncies d'enllaç és molt petita quan treballem amb funcions de base flotants, ja que, com hem dit anteriorment, la flotació és força independent de les posicions dels nuclis. Si ens fixem en els angles de valència, igual que en el cas de la distància d'enllaç, aquests angles tenen molt poca variació en general; per tant, la geometria canvia molt poc. Si comparem cada molècula amb diferents bases, en general quan més completa és la base menys variació tenim. Aquest comportament és molt semblant al de les energies.

Resumint, trobem que la variació de la geometria quan utilitzem funcions de base flotant és mínima. També veiem que quan més completa tinguem la base, més semblant és la geometria entre bases de funcions flotants i bases de funcions fixes.

D - Compliment del teorema del virial

Quan tenim una geometria optimitzada, és a dir que el gradient sigui nul, el teorema del virial de la química quàntica estableix que, en valor absolut, l'energia potencial és el doble que la cinètica: $-V/T=2$, on V és l'energia potencial i T la cinètica. Malauradament, aquest teorema només es compleix per a funcions d'ona completament optimitzades, i les funcions Hartree-Fock no ho són. Ara bé, molt recentment, Lehd i Jensen (Lehd, 1991) van mostrar que un escalat adient del sistema de coordenades o, el que és el mateix, dels exponents de les funcions de base, permet fer complir el teorema. Aquests autors també van assenyalar que el valor del factor d'escala depèn del tipus d'àtoms i que hi ha diversos esquemes per aconseguir fer complir el teorema.

En el nostre cas de tenir funcions flotants, per a les quals el teorema de Hellmann-Feynman es compleix, s'ha codificat un senzill algorisme per reescalar els exponents, consistent a aproximar màximament $-V/T$ a 2. S'ha aconseguit també optimitzar la geometria i satisfer el teorema del virial simultàniament, de manera que s'ha adaptat el codi Micromol adientment.

En la discussió dels resultats obtinguts, primerament avaluem el valor de V/T

		1	7	2	8
H ₂	E	-1.1267	-1.1539	-1.1304	-1.1558
	S	-	0.9785	-	0.9794
	r _{HH}	0.7310	0.7294	0.7309	0.7294
CO	E	-112.6853	-112.5415	-112.6857	-112.5352
	S	-	1.0011	-	1.0012
	r _{CO}	1.1379	1.1385	1.1378	1.1385
	μ	0.1856	0.1551	0.1849	0.1489
H ₂ O	E	-76.01100	-76.3025	-76.0199	-76.0737
	S	-	0.9964	-	0.9993
	r _{OH}	0.9514	0.9793	0.9485	0.9481
	<HOH	111.5159	111.7231	111.8559	111.8031
	μ	0.9952	0.9493	0.9843	0.9720
H ₂ CO	E	-113.8307	-114.0933	-113.8307	-113.9009
	S	-	0.9977	-	0.9993
	r _{CO}	1.2167	1.2150	1.2170	1.2166
	r _{CH}	1.0841	1.0848	1.0844	1.0513
	<COH	121.5756	121.6620	121.5693	121.6753
	<HOH	116.8488	116.6760	116.8614	116.6494
	μ	1.2547	1.1233	1.2730	1.2385

Taula 8 - Energies (u.a.), factor d'escala (S), distàncies d'enllaç (r), angles d'enllaç i moments dipolars per a diferents molècules amb funcions de base flotants i fixes.

quan optimitzem dues molècules, CO i H₂O, amb una base DZ i a diferents desdoblaments de la base flotant. En aquest cas no escalem cap exponent, tan sols fem un càlcul optimitzant les funcions i les gaussianes conjuntament (mètode 2).

En la taula 8 tenim el valor de l'energia i el del $-V/T$ en el cas de diferents desdoblaments de la base, tal com s'indiquen al costat de cada àtom. En el cas de la molècula de CO, per molt que desdoblèm la base no aconseguim bons resultats, fins i tot en el quart cas, on la base està molt desdoblada, el valor aconseguït ve a ser el mateix que en el primer, on no s'ha aplicat cap desdoblament. Al contrari, en la molècula d'H₂O, quan més desdoblada estigui la base, més pròxim a 2 és el valor de $-V/T$, on ja gairebé podríem dir que es compleix el teorema del virial. En els tres primers casos no obtenim cap variació important, tan sols en l'energia.

Un cop hem vist el mal compliment d'aquest teorema, s'escalen els exponents amb S², utilitzant l'algorisme proposat per Lehd i Jensen (Lehd, 1991), per tal de fer complir el teorema del virial. La numeració dels mètodes utilitzats és la següent:

- 1 - Optimització de geometria sense flotar ni escalar.
- 7 - Optimització de geometria reescalant els exponents.
- 2 - Flotació i optimització sense escalar.
- 8 - Flotació, optimització i escalat simultanis.

En la taula 9 tenim diferents paràmetres que han variat en el cas de fer complir el teorema del virial. Primerament fem un estudi de la variació de l'energia dependent del factor d'escala, S . En general podem veure que el fet d'escalar els exponents fa disminuir l'energia més si tan sols optimitzem que no pas si flotem. Això concorda amb el fet que si flotem (mètode 8) el factor d'escala és més proper a 1 que no si tan sols optimitzem (mètode 7). La causa d'aquest fet vindria a ser que en el cas que tinguéssim una funció d'ona flotant, aquesta funció és més propera a l'exacta, per tant el factor d'escala serà més pròxim a la unitat i per això la variació de l'energia també és més petita. Cal fer esment que els valors de S són semblants als obtinguts per Lehd i Jensen (Lehd, 1991)

Si ens fixem en la geometria, distàncies d'enllaç i angles de valència, veiem que varien mínimament. I el mateix passa amb el moment dipolar, ja que la variació de les gaussianes, tant si escalem (mètode 8) com si no (mètode 7), és molt semblant. Aquests petits canvis ja els van observar Lehd i Jensen (Lehd, 1991) per a les molècules de CO , H_2O i altres petits sistemes de prova. Aquests autors sí que van veure que l'energia varia molt poc, sobretot si es tracta de bases petites, com STO-3G o 3-21G, en reescalar els exponents.

El més interessant és l'efecte sobre el moment dipolar: flotar fa disminuir el seu valor. D'una banda, escalar comporta una disminució del moment dipolar, en bon acord amb els resultats de Lehd i Jensen, pel que ells anomenen "escalat segons H-F". Aquests autors van trobar també augments del moment dipolar en algunes molècules diatòmiques i disminució per a d'altres. D'altra banda, l'escalat que ells anomenen "Hellmann-Feynman" els porta a valors de moment dipolar més petits que en el cas d'un escalat de E. Això concorda perfectament amb els nostres resultats, on la força H-F és nul·la.

IV - CONCLUSIONS

Hem pogut observar que la separació entre funcions de base i nuclis depèn de la mida de la base, del tipus d'esquema de flotació i de l'àtom. El cas més espectacular és el de l'hidrogen. També s'ha vist que la flotació no varia gaire en reoptimitzar geometries que estaven optimitzades energèticament amb funcions fixades als nuclis. Respecte de la geometria, veiem que la flotació de les funcions de base introdueix només petits canvis en les distàncies d'enllaç i angles de valència. Aquests canvis són tant més petits com més extensa és la base de gaussianes utilitzada. Ja per acabar, s'ha observat que les funcions de base flotants aproximen la relació $-V/T$ a 2. També s'ha vist com a conseqüència que, en forçar el compliment del teorema del virial, les geometries canvien menys i les energies són menys diferents, en flotar les gaussianes, si es compara amb els valors obtinguts en forçar el seu compliment amb funcions de base fixades sobre els nuclis.

AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat finançat pel Projecte de la DGICYT PB92-0333. S. S. vol fer constar el seu agraïment a la Direcció General d'Universitats per una beca de Formació d'Investigadors. Cal agrair també al CIESCA pel temps de càlcul proporcionat al Projecte.

Referències

- R.D. AMOS, S.M. COLWELL and A.R. MARSHALL, *Micromol Mark* 3 (1986).
- P. CSÁSZÁR i P. PULAY, *J. Mol. Struct.* 114 (1984) 31.
- T.H. DUNNING, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2823.
- A.A. FROST, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 3707.
- J. GERRATT i I.M. MILLS, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1719.
- J. GERRATT i I.M. MILLS, *J. Chem. Phys.* 49 (1968b) 1730.
- W. GRÜNDLER, T. STEINKE and P. WALTHER, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 548.
- W.J. HEHRE, R.F. STEWART and J.A. POPLE, *J. Chem Phys*, 51 (1969) 2657.
- T. HELGAKER i J. ALMLÖF, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 4889.
- K. HIRAO i K. MOGI, *J. Comput. Chem.* 13 (1992) 457.
- H. HUBER, *Chem. Phys. Lett.* 62 (1979) 95.
- H. HUBER, *Chem. Phys. Lett.* 70 (1980) 353.
- H. HUBER, *Theor. Chim. Acta* 55 (1980) 117.
- H. HUBER, *J. Mol. Struct. Theochem.* 76 (1981) 277.
- S. HUZINAGA, *J. Chem. Phys* 12, (1965) 1293.
- A.C. HURLEY, *The molecular Orbital Interpretation of Bond-Length Changes Following Excitation and Ionization of Diatomic Molecules*. Edited by Lowdon and Pullman, Academic Press, New York (1964)
- A.C. HURLEY, *J. Comput. Chem.* 9 (1988) 75.
- M. LEHD i F. JENSEN, *J. Comput. Chem.* 9 (1991) 1089
- H. NAKATSUJI, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 345.
- H. NAKATSUJI, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1978) 7528.
- S. OBARA i A. SAIKA, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 3963.
- S. OBARA i A. SAIKA, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 1540.
- J.A. POPLE, R. KRISHNAN, H.B. SCHLEGEL and J.S. BINKLEY, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 13 (1979) 225.
- P. PULAY, in "Applications of Electronic Structure Theory", H.F. Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, 1977.
- A.J. SADLEJ, *Mol. Phys.* 34 (1977) 731.
- A.J. SADLEJ, *Theoret. Chim. Acta* 47 (1978) 205.
- S. SIMON i M. DURAN, enviat per a la seva publicació.