

EFECTOS RELATIVISTAS sobre EL GRADIENTE de CAMPO ELÉCTRICO con EL FORMALISMO LRESC

Área del Conocimiento: Cs. Naturales y Exactas

Becario: AUCAR, Juan José

Dirección: MALDONADO, Alejandro F. y MELO, Juan I.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura

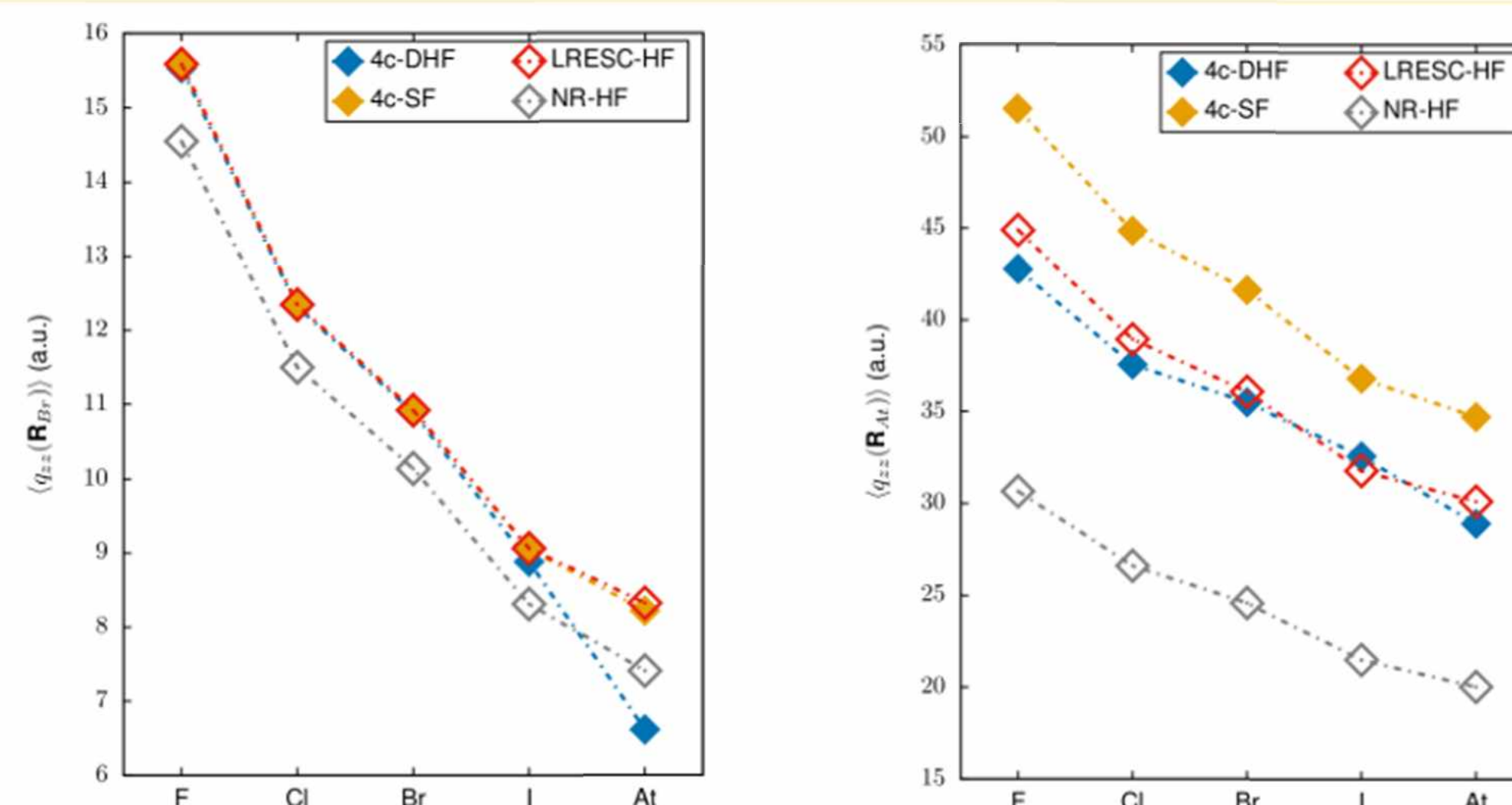
E-mail: juanaucar@gmail.com

Objetivos

- Incluir los efectos relativistas en sistemas moleculares que contienen átomos pesados para describir correctamente el gradiente de campo eléctrico (EFG) a través de distintos formalismos.
- Estudiar el alcance del formalismo Linear Response Elimination of the Small Component (LRESC), de reciente aplicación en el cálculo del gradiente de campo eléctrico (EFG),
- Avanzar en la comprensión del origen de las correcciones relativistas a orden $1/c^2$ (siendo c la velocidad de la luz en el vacío) en el esquema LRESC al estudiarlas en dihalógenos XY (X,Y=F, Cl, Br, I, At) que contienen hasta dos átomos pesados pertenecientes a la 6ª fila de la tabla periódica.

Materiales y Método

Las longitudes de enlace de las moléculas fueron optimizadas con el programa DIRAC con una función de onda de Dirac-Hartree-Fock (4c-DHF) a partir del hamiltoniano de Dirac-Coulomb y el conjunto de funciones de base dyall.cv4z. Las componentes pequeñas de la función de onda de 4 componentes se obtuvieron a partir de las componentes grandes, aplicando la prescripción del balance cinético no restringido (UKB) junto a la corrección coulombiana LVCORR, debido a la buena relación entre precisión y costo computacional. Los núcleos se modelaron con una distribución gaussiana de carga. El código DALTON fue empleado en el cálculo del valor no relativista del EFG a nivel Hartree-Fock (NR-HF), mientras que una versión propia fue desarrollada para el cálculo de las correcciones relativistas dadas por el esquema LRESC-HF. Los cálculos relativistas de cuatro componentes se realizaron con el código DIRAC a nivel Dirac-Hartree-Fock (4c-DHF) y con un hamiltoniano spin-free (4c-SF) para distinguir contribuciones que dependieran o no del spin electrónico. El conjunto de funciones de base dyall.cv4z fue utilizado para todos los núcleos en todos los cálculos de EFG y de las correcciones del formalismo LRESC.



molecule		LRESC corrections					total		
X	Y	NR	Δ^{Mv}	Δ^{Dw}	Δ^{kin}	Δ^{pqp}	LRESC	4c-SF	4c-DHF
Br	F	14.552	1.623	0.006	-0.452	-0.138	15.590	15.593	15.535
	Cl	11.500	1.368	-0.056	-0.358	-0.108	12.346	12.351	12.319
	Br	10.139	1.060	0.149	-0.327	-0.100	10.922	10.923	10.890
	I	8.313	0.692	0.419	-0.275	-0.086	9.064	9.055	8.883
	At	7.406	-0.046	1.300	-0.252	-0.086	8.321	8.216	6.614
At	F	30.694	23.802	-0.860	-6.219	-2.520	44.897	51.516	42.779
	Cl	26.627	21.625	-1.786	-5.360	-2.141	38.964	44.876	37.586
	Br	24.598	20.080	-1.600	-4.992	-1.986	36.100	41.649	35.521
	I	21.513	17.706	-1.266	-4.390	-1.736	31.827	36.839	32.599
	At	20.039	15.376	0.526	-4.142	-1.634	30.160	34.744	28.940

Resultados y Discusión

Para átomos livianos y de tamaño medio (F, Cl, Br) los valores LRESC-HF, 4c-DHF y 4c-SF son cercanos entre sí, mostrando que los términos que dependen del spin electrónico no son tan importantes, excepto cuando el sustituyente es At. A medida que la molécula se vuelve más pesada, independientemente de cuál sea el núcleo sobre el cual se calcule el EFG, surgen diferencias entre los distintos esquemas relativistas. En la posición del núcleo de At los valores 4c-SF son entre un 13 y un 20% más grandes que los valores 4c-DHF. Los valores LRESC-HF se mantienen cercanos a los 4c-DHF al medirse hasta en la posición del I, e incluso para las moléculas más pesadas, AtI y At₂, las diferencias son de tan sólo 2.4 y 4.4% respectivamente, evidenciando el buen desempeño de la metodología LRESC-HF para moléculas que contienen átomos que pertenezcan a las primeras 5 filas de la tabla periódica. En la posición de un átomo de la 6ª fila (At) las diferencias entre los valores LRESC y 4c-DHF alcanzan el 5%, siendo así necesario desarrollar al siguiente orden en el esquema LRESC-HF.

Los resultados destacan cuáles son los principales mecanismos electrónicos responsables de los efectos relativistas en los sistemas estudiados. La corrección Δ^{kin} es un término cinético, Δ^{pqp} está asociada al valor esperado de $\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}$ y las correcciones Δ^{Mv} y Δ^{Dw} resultan de la expansión de los estados de Dirac en el espacio de estados de Schrödinger, a primer orden. Para átomos medianos y pesados (Br, I, At) la corrección Δ^{Mv} se vuelve la más importante. En general, Δ^{Dw} es un orden de magnitud más grande que Δ^{kin} , y ambas se vuelven más importantes a medida que el peso de la molécula aumenta, en especial Δ^{kin} , que alcanza el 27% del valor NR en moléculas que contienen At. La corrección Δ^{pqp} es despreciable para átomos livianos, en Br es del orden del 1% del valor NR y en I y At del 3 y 8% respectivamente. Así, el formalismo LRESC-HF provee un conocimiento significativo basado en operadores NR bien conocidos, apareciendo con claridad los mecanismos electrónicos.