

APMO: UN PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA EL ESTUDIO DE EFECTOS CUÁNTICOS NUCLEARES MEDIANTE LA TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR ELECTRÓNICO Y NO ELECTRÓNICO

APMO: A COMPUTER PROGRAM BASED ON THE ELECTRONIC AND NON-ELECTRONIC MOLECULAR ORBITAL THEORY FOR STUDIES OF NUCLEAR QUANTUM EFFECTS

APMO: UM PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA O ESTUDO DOS EFEITOS QUÂNTICOS NUCLEARES POR MEIO DO TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR ELETRÔNICO E NÃO - ELETRÔNICO

Sergio A. González¹, Néstor F. Aguirre¹, Andrés Reyes¹

Recibido: 27/11/07 – Aceptado: 07/04/08

RESUMEN

Con el fin de estudiar teóricamente fenómenos en donde los núcleos atómicos presentan comportamiento cuántico, hemos desarrollado el paquete computacional APMO (Any-Particle Molecular Orbital). Éste implementa el método de orbitales moleculares nucleares y electrónicos (OMNE) a un nivel de teoría Hartree-Fock (HF), en el que tanto núcleos como electrones se representan como funciones de onda.

Para comprobar la correcta implementación del método se realizaron cálculos de estructura electrónica regular y núcleo-electrónica de las moléculas H₂ y LiH. Las componentes de energía calculadas siguen las tendencias y están en el

mismo orden de magnitud de cálculos similares reportados en la literatura.

A diferencia de otros paquetes que implementan el método OMNE, el nuestro fue diseñado para estudiar sistemas con cualquier número de especies cuánticas.

Palabras clave: efectos cuánticos nucleares, efecto isotópico, Hartree-Fock, orbitales núcleo-electrónicos, aproximación de Born-Oppenheimer.

ABSTRACT

With the aim of studying phenomena where atomic nuclei have a quantal behavior, we have developed the APMO (Any-Particle Molecular Orbital) software package. This implements the nuclear

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia. areyesv@unal.edu.co

and electronic molecular orbital approach (NEMO) at a Hartree-Fock level of theory, where both nuclei and electrons are represented as wave functions.

To verify the correct implementation of the method, a number of electronic and nuclear-electronic calculations were carried out on H₂ and LiH molecules. The calculated energy components follow the trends and are of the same order of magnitude of similar calculations reported in the literature.

In contrast to other packages that implement the NEMO approach, ours is designed to allow for studying systems with any number of quantum particles.

Key words: Nuclear quantum effects, isotope effect, Hartree-Fock, nuclear-electronic orbitals, Born-Oppenheimer approximation.

RESUMO

Com a finalidade de estudar teoricamente fenômenos cujos núcleos atômicos apresentam comportamento quântico, desenvolvemos o pacote computacional APMO (Any-Particle Molecular Orbital). Este implementa o método de orbitais moleculares nucleares e eletrônicos (OMNE) no nível da teoria Hartree-Fock (HF), onde tanto núcleos como elétrons se apresentam como funções de onda.

Para comprovar a utilização correta do método, se realizaram cálculos da estrutura eletrônica regular e do núcleo eletrônico das moléculas H₂ e LiH. Os componentes de energia calculados seguem as tendências e estão na mesma ordem de magnitude de cálculos similares reportados na literatura.

Diferentemente de outros pacotes que utilizam o método OMNE, o nosso foi desenvolvido para estudar sistemas de qualquer número de espécies quânticas.

Palabras-chave: Efeitos quânticos nucleares, efeito do isótopo, Hartree-Fock, orbital núcleo-eletrônico, aproximação do Born-Oppenheimer.

INTRODUCCIÓN

La aproximación de Born-Oppenheimer (ABO) es tal vez la más importante de la química cuántica. La aplicación de esta aproximación ha hecho posible el estudio de sistemas que contienen miles de átomos. A pesar de su éxito en muchas áreas de investigación, los métodos basados en la ABO no permiten hacer una descripción correcta de fenómenos en los que se evidencia el comportamiento cuántico de los núcleos atómicos. Entre estos fenómenos tenemos las vibraciones y el tunelamiento nuclear, los efectos de isótopo, entre otros.

Para realizar un estudio teórico de fenómenos donde falla la ABO, como son los efectos cuánticos nucleares (ECN), existen actualmente dos metodologías: la primera consiste en realizar cálculos de estructura electrónica convencional (basados en la ABO) los cuales se corrigen para incorporar los efectos de las masas y las velocidades nucleares. Entre las correcciones más comunes se encuentran la de Bell para el tunelamiento (1), la armónica para la energía de punto cero, la de masa para los efectos de isótopo. La segunda metodología se fundamenta en el uso de métodos que van más allá de la ABO, los cuales permiten calcular directamente los ECN a partir de un cálculo si-

milar a uno de estructura electrónica convencional. Entre los métodos más reconocidos se encuentran el de Orbitales Núcleo-Electrónicos (NEO) (2), el de Orbitales Moleculares de Multicomponentes (MCMO) (3-4) y el de Orbitales Moleculares Nucleares y Electrónicos (NOMO) (5). En estos métodos los núcleos que presentan comportamiento cuántico se tratan al mismo nivel que los electrones, a través de orbitales moleculares expresados en términos de combinaciones lineales de funciones gaussianas.

Ya que las implementaciones computacionales de los métodos anteriormente mencionados presentan limitaciones relacionadas con el número de especies no electrónicas soportadas (método NEO) o con la disponibilidad del software (métodos NOMO y MCMO), hemos construido el paquete computacional APMO (Any Particle Molecular Orbitals) (6). Éste nos ha permitido estudiar ECN a un nivel de teoría Hartree-Fock en sistemas que contengan mezclas de partículas cuánticas. Una de las ventajas del paquete APMO es que sigue una filosofía de programación orientada a objetos, la cual permitirá (en proyectos posteriores) realizar fácilmente extensiones del programa a niveles superiores de teoría (DFT, MPn, CI, MCSCF).

En este documento se presentan los detalles técnicos del programa APMO. Para examinar la correcta implementación del método de orbitales núcleo-electrónicos se realizaron cálculos de estructura electrónica y núcleo-electrónica de las moléculas H_2 y LiH , los cuales se compararon con resultados reportados en la literatura.

MÉTODOS

Descripción del modelo

En esta sección presentamos brevemente las expresiones generales del método OMNE. Los detalles completos pueden consultarse en los artículos originales (2-4).

En este método, el hamiltoniano de un sistema que contiene mezclas de especies cuánticas y clásicas está dado por (en unidades atómicas)

$$H = - \sum_{i=1}^{N^q} \frac{1}{2M_i} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N^q} \sum_{i>j}^{N^q} \frac{Z_i^q Z_j^q}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N^q} \sum_{i=1}^{N^c} \frac{Z_i^q Z_j^c}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N^c} \sum_{i>j}^{N^c} \frac{Z_i^c Z_j^c}{r_{ij}} \quad [1]$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética de las partículas cuánticas, el segundo término corresponde a las interacciones entre pares de partículas cuánticas con cargas Z_i^q y Z_j^q , el tercer término corresponde a las interacciones entre una partícula cuántica de carga Z_i^q y una clásica con carga Z_j^c , y el último término representa las interacciones entre partículas clásicas con cargas Z_i^c y Z_j^c . N^q y N^c son el número de partículas cuánticas y clásicas.

A un nivel de teoría Hartree-Fock, la función de onda total del sistema descrito por el hamiltoniano [1], se puede escribir como el producto de las funciones de onda de las diferentes especies cuánticas:

$$\Psi_o = \prod_{i=1}^{N_{\text{especies}}} \Phi_i \quad [2]$$

donde cada función Φ_i puede ser simétrica o antisimétrica dependiendo de su naturaleza bosónica o fermiónica respectivamente.

La ecuación de Hartree-Fock para una partícula de la especie α tiene la misma forma que en el caso electrónico convencional

$$f^{\alpha} = \lambda^{\alpha} \cdot h^{\alpha} + \sum_{i=1}^{N^{\alpha}} [\eta_i^{\alpha} \cdot J_i^{\alpha} (1) + \kappa^{\alpha} \cdot K_i^{\alpha} (1)] + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N^{\text{especies}}} \sum_{i=1}^{N^{\beta}} \eta_i^{\alpha} \cdot J_i^{\beta} (1) \quad [3]$$

donde el operador efectivo de Fock para una partícula de la especie α es

$$f^{\alpha} (1) \psi_i^{\alpha} = \varepsilon_i^{\alpha} \cdot \psi_i^{\alpha}, \quad i=1, \dots, N^{\alpha} \quad [4]$$

En la expresión anterior, $N^{(\alpha)}$ es el número de partículas de la especie α ; $h^{(\alpha)}$ es el operador de partícula independiente, y $J^{(\alpha)}$ y $K^{(\alpha)}$ son los operadores de *coulomb* e intercambio respectivamente (2). $J^{(\beta)}$ es el operador de interacción entre diferentes especies; el parámetro $\kappa^{(\alpha)}$ toma el valor de -1 para una especie fermiónica y +1 para una especie bosónica.

Los orbitales moleculares de la especie α se construyen a partir de una combinación de N_{bf}^{α} funciones base tipo gaussiana (FTG).

$$\psi_i^{\alpha} (1) = \sum_{\mu}^{N_{bf}^{\alpha}} C_{\mu,i}^{\alpha} \cdot \phi_{\mu}^{\alpha} (1) \quad [5]$$

La expresión de la energía total de un sistema con múltiples especies cuánticas es

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{N^{\text{especies}}} \sum_{\mu\nu}^{N_{bf}^{\alpha}} P_{\mu\nu}^{\alpha} (h_{\mu\nu}^{\alpha} + F_{\mu\nu}^{\alpha}) + \sum_{\alpha}^{N^{\text{especies}}} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N^{\text{especies}}} \sum_{\mu\nu}^{N_{bf}^{\alpha}} \sum_{\sigma\lambda}^{N_{bf}^{\beta}} [P_{\mu\nu}^{\alpha} P_{\sigma\lambda}^{\beta} (\phi_{\mu}^{\alpha} \phi_{\nu}^{\alpha} / \phi_{\sigma}^{\beta} \phi_{\lambda}^{\beta})] \quad [6]$$

donde se considera una configuración electrónica en capa cerrada, y una configuración para las especies no electrónicas en capa abierta y máximo espín. $h^{(\alpha)}$, $F^{(\alpha)}$ son las representaciones matriciales de los operadores de partícula independiente y de Fock. $P^{(\alpha)}$ es la matriz de densidad.

DESARROLLO COMPUTACIONAL

Diseño. APMO ha sido escrito en C++ y Fortran siguiendo una filosofía de programación orientada a objetos, la cual facilita el mantenimiento y la extensibilidad del código.

El programa utiliza dos bibliotecas, una para realizar procedimientos numéricos y de álgebra lineal (GNU Scientific Library - GSL) (7), y otra para acceder a las bases de datos con información sobre elementos y bases de funciones gaussianas (biblioteca EXPAT - XML parser) (8).

En el diseño orientado a objetos, los procedimientos asociados a las ecuaciones [3-6] son extensibles a cualquier especie cuántica: núcleos, electrones, muones, positrones (las dos últimas dentro de un formalismo HF), entre otras.

Uso del programa. El programa se puede utilizar de dos maneras. La primera a nivel de programador, el cual tiene a su disposición un API (application programming interface), que le permite manipular la estructura del software directamente, además de facultarlo para la fácil adición de nuevos métodos. La segunda a nivel de usuario, el cual puede ejecutarlo de la misma manera que programas de estructura electrónica tales como GAMESS (9) o NWCHEM (10), es decir, por medio de archivos de entrada.

Estructura del programa

La Figura 1 muestra el diagrama de componentes UML simplificado de APMO, en él se muestran sus bloques básicos y las relaciones que existen entre ellos. A continuación se describirá brevemente cada componente.

cuántica alcanza un umbral establecido. El algoritmo variacional del método OMNE adopta un esquema iterativo que realiza la convergencia total de la parte electrónica por cada ciclo SCF de cualquier otra especie no electrónica. Los procedimientos de álgebra lineal requeridos en la solución de las ecuaciones de Fock, hacen uso del componente de álgebra lineal de la biblioteca GSL (7).

Optimización de geometría. Para la optimización de geometría APMO utiliza los métodos numéricos de minimización multidimensional que provee la biblioteca GSL (algoritmos de gradiente conjugado Fletcher-Reeves o Polak-Ribiere, el método cuasi-Newton Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno y el algoritmo simplex de Nelder y Mead). Por omisión, la implementación utiliza el algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, con un criterio de finalización basado en una tolerancia del gradiente de $1E-6$ Hartree/Bohr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de validar la implementación y probar las capacidades de APMO, se realizaron cálculos HF de estructura electrónica, los cuales se compararon con los obtenidos utilizando el paquete GAMESS (9). Adicionalmente, se realizaron cálculos HF de estructura núcleo-electrónica, los cuales se compararon con cálculos análogos realizados por Tachikawa (12).

Se escogieron como sistemas de prueba las moléculas H_2 , LiH y H_2O , en las cuales los electrones, y los núcleos de hidrógeno y de litio se trataron como espe-

cies cuánticas. Para los cálculos de estructura electrónica se utilizaron las bases electrónicas STO-3G y 6-31G. Mientras que los cálculos de estructura núcleo-electrónica emplearon una base STO-3G para la parte electrónica, y una función base 1s para cada núcleo cuántico (con exponentes 22.3, 32.8, 41.0 y 578.785 para el protio, deuterio, tritio y litio (6Li) respectivamente).

En la Tabla 1 se reportan las energías electrónicas obtenidas con APMO, y se comparan con aquéllas obtenidas usando GAMESS. Se observan desviaciones respecto a GAMESS entre $1,2E-6$ y $5,5E-10$ Hartree. Al analizar las componentes de energía se encuentra que los mayores aportes a la desviación son producidos por las energías repulsivas V_{ee} y las atractivas V_{ne} , las cuales APMO evalúa por métodos de integración diferentes a los usados en GAMESS.

En las Tablas 2 y 3 se registran las componentes de energía calculadas y reportadas para algunos isotopólogos* del hidrógeno molecular H_2 y del hidruro de litio LiH. A pesar de que las funciones base del cálculo reportado en la literatura $[4s:1s1p]$ (12) no son las mismas que las utilizadas por APMO $[STO-3G:1s]$, los órdenes de magnitud de cada componente y las tendencias de los resultados concuerdan entre las dos fuentes.

En cuanto a la energía potencial, si bien los cambios globales van en aumento por sustitución con núcleos más pesados, se observan desviaciones en las componentes para cada especie respecto a las tendencias reportadas; así, mientras APMO muestra

* Entidad molecular que difiere en su composición isotópica.

Tabla 1. Componentes de energía para cálculos regulares de estructura electrónica, obtenidos mediante paquete GAMESS y APMO, empleando bases STO-3G y 6-31G. Las diferencias de energía toman como referencia los cálculos de GAMESS

| E/Hartree | GAMESS | | APMO | | | |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|--------------|-------------------|
| | STO-3G | 6-31G | STO-3G | $\Delta E(\text{STO-3G})$ | 6-31G | $\Delta E(6-31G)$ |
| H₂ | | | | | | |
| E _{thf} | -1,1175059 | -1,1268278 | -1,1175059 | 1,5E-09 | -1,1268278 | 1,3E-09 |
| V _{ee} | 0,6800641 | 0,6539765 | 0,6800641 | 1,1E-08 | 0,6539765 | 1,5E-08 |
| V _{ne} | -3,7490230 | -3,6409397 | -3,7490230 | -5,0E-08 | -3,6409396 | -1,2E-07 |
| V _{nn} | 0,7430298 | 0,7248789 | 0,7430298 | 1,2E-11 | 0,7248789 | -3,6E-11 |
| T | 1,2084233 | 1,1352565 | 1,2084232 | 4,1E-08 | 1,1352564 | 1,1E-07 |
| LiH | | | | | | |
| E _{thf} | -7,8633821 | -7,9795127 | -7,8633821 | -1,2E-08 | -7,9795127 | -8,5E-10 |
| V _{ee} | 3,6347830 | 3,4383703 | 3,6347834 | -3,3E-07 | 3,4383704 | -1,9E-08 |
| V _{ne} | -20,5268562 | -20,3735770 | -20,5268562 | 3,1E-08 | -20,3735771 | 1,5E-07 |
| V _{nn} | 1,0507840 | 0,9683514 | 1,0507840 | -1,3E-11 | 0,9683514 | -5,5E-12 |
| T | 7,9779069 | 7,9873425 | 7,9779067 | 2,9E-07 | 7,9873427 | -1,3E-07 |
| H₂O | | | | | | |
| E _{thf} | -74,9576242 | -75,9853592 | -74,9576241 | -5,0E-08 | -75,9853592 | 7,2E-11 |
| V _{ee} | 38,3144699 | 37,8801965 | 38,3144705 | -5,6E-07 | 37,8801941 | 2,4E-06 |
| V _{ne} | -197,1344964 | -199,1325967 | -197,1344967 | 3,4E-07 | -199,1325919 | -4,8E-06 |
| V _{nn} | 9,2525470 | 9,2525470 | 9,2525470 | -6,0E-11 | 9,2525470 | -6,0E-11 |
| T | 74,6098553 | 76,0144939 | 74,6098551 | 1,7E-07 | 76,0144916 | 2,4E-06 |

que la energía potencial electrónica aumenta por sustituciones de protio a tritio, en la literatura el mayor aumento se da por sustitución con deuterio, este comportamiento se debe a los cambios completamente variacionales realizados en las bases de la literatura para la parte electrónica, y que APMO mantiene constantes.

Las variaciones relativas de las energías totales de HD y HT respecto a H₂ empleando APMO fueron de -1,23 y -1,78%, mientras que las reportadas en la literatura fueron de -1,04 y -1,52% para

los mismos sistemas. La variación de la energía del LiD fue de -0,21% respecto al valor del LiH empleando APMO, mientras en la literatura fue -0,17%. Como se observa, las variaciones en energía obtenidas con APMO mantienen las mismas tendencias que las encontradas en la literatura, a pesar de las diferencias en las bases empleadas.

Como se ha mencionado, las diferencias encontradas entre las componentes de energía se atribuyen a las discrepancias entre nuestras funciones base y las

Tabla 2. Componentes de energía para cálculos estructura núcleo-electrónica mediante método de orbitales moleculares nucleares y electrónicos de Molécula de H₂, usando el paquete APMO. Para los electrones se empleó una base STO-3G, y para los núcleos una gaussiana 1s

| | Clásico | APMO | | | Literatura[16] | | |
|-----------------------------|-----------|----------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|
| | | H ₂ | HD | HT | H ₂ | HD | HT |
| E _T ^a | -1,117046 | -1,030420 | -1,043091 | -1,048757 | -1,052371 | -1,0633560 | -1,068382 |
| ΔE ^b | | 0,00 | -7,95 | -11,50 | 0,00 | -6,89 | -10,04 |
| Er% ^c | | 0,00 | -1,23 | -1,78 | 0,00 | -1,04 | -1,52 |
| V/T | -1,928706 | -1,838136 | -1,850822 | -1,856533 | -2,000000 | -2,000000 | -2,000000 |
| T ^a | 1,202798 | 1,229419 | 1,225981 | 1,224420 | 1,052371 | 1,063356 | 1,068382 |
| ΔT ^b | | 0,00 | -2,16 | -3,13 | 0,00 | 6,89 | 10,04 |
| Er% | | 0,00 | 0,28 | 0,41 | 0,00 | -1,04 | -1,52 |
| T _e | | 1,192981 | 1,194352 | 1,195013 | 1,016078 | 1,031640 | 1,038866 |
| ΔT _e | | 0,00 | 0,86 | 1,27 | 0,00 | 9,76 | 14,29 |
| Er% | | 0,00 | -0,11 | -0,17 | 0,00 | -1,53 | -2,24 |
| T _{n1} | | 0,018219 (H) | 0,018219 (H) | 0,018219 (H) | 0,018147 (H) | 0,01874 (H)0 | 0,018197 (H) |
| ΔT _{n1} | | 0,0 | 0,00 | 0,00 | 0,0 | 0,37 | 0,03 |
| Er% | | 0,0 | 0,00 | 0,00 | 0,0 | -3,27 | -0,28 |
| T _{n2} | | 0,018219 (H) | 0,013410 (D) | 0,011188 (T) | 0,018147 (H) | 0,013542 (D) | 0,011320 (T) |
| ΔT _{n2} | | 0,00 | -3,02 | -4,41 | 0,00 | -2,89 | -4,28 |
| Er% | | 0,00 | 26,40 | 38,59 | 0,00 | 25,38 | 37,62 |
| V ^a | -2,319844 | -2,259839 | -2,269072 | -2,273177 | -2,104742 | -2,126712 | -2,136764 |
| ΔV | | 0,00 | -5,79 | -8,36 | 0,00 | -13,78 | -20,08 |
| Er% | | 0,00 | -0,41 | -0,59 | 0,00 | -1,04 | -1,52 |
| V _{nn-classic} | 0,721048 | | | | | | |
| V _{ee} | 0,675920 | 0,667893 | 0,669069 | 0,669617 | 0,632206 | 0,686230 | 0,638096 |
| ΔV _{ee} | | 0,00 | 0,74 | 1,08 | 0,00 | 33,88 | 3,69 |
| Er% | | 0,00 | -0,18 | -0,26 | 0,00 | -8,55 | -0,93 |
| V _{ne-classic} | -3,716812 | | | | | | |
| V _{nn} | | 0,681929 | | | 0,680564 | | |
| V _{ne} | | -3,609661 | -2,938140 | -2,942795 | -3,417512 | -2,762941 | -2,774859 |
| ?V _{ne} | | 0,00 | -6,53 | -9,45 | 0,00 | -16,30 | -23,78 |
| Er% | | 0,00 | -0,36 | -0,51 | 0,00 | -0,95 | -1,39 |

^a Energía total y sus componentes T y V en Hartree

^b Cambio de energía respecto a molécula de H₂ cuántica en kcal/mol

^c Energía relativa respecto a molécula de H₂ cuántica

Tabla 3. Componentes de energía para cálculos estructura núcleo-electrónica mediante método de orbitales moleculares nucleares y electrónicos para molécula de LiH, usando el paquete APMO. Para los electrones se empleó una base STO-3G, y para los núcleos una gaussiana ls

| | Clásico | APMO | | Literatura [16] | |
|------------------|------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|
| | | LiH | LiT | LiH | LiT |
| E_T^a | -7,861032 | -7,676993 | -7,693472 | -7,763992 | -7,777356 |
| ΔE^b | | 0,00 | -10,33 | 0,00 | -8,38 |
| Er% ^c | | 0,00 | -0,21 | 0,00 | -0,17 |
| V/T | -1,988795 | -1,958577 | -1,960064 | -2,000000 | -2,000000 |
| T^a | 7,950111 | 8,008742 | 8,013495 | 7,763992 | 7,777356 |
| ΔT^b | | 0,00 | 2,98 | 0,00 | 8,38 |
| Er% ^c | | 0,00 | -0,06 | 0,00 | -0,17 |
| T_e | 7,950111 | 7,911712 | 7,923497 | 7,669351 | 7,688732 |
| ΔT_e | | 0,00 | 7,39 | 0,00 | 12,15 |
| Er% | | 0,00 | -0,15 | 0,00 | -0,25 |
| T_{n1} | | 0,078811 (Li) | 0,078811 (Li) | 0,079221 (Li) | 0,079223 (Li) |
| ΔT_{n1} | | 0,0 | 0,00 | 0,0 | 0,00 |
| Er% | | 0,0 | 0,00 | 0,0 | 0,00 |
| T_{n2} | | 0,018219 (H) | 0,011188 (T) | 0,015420 (H) | 0,009400 (T) |
| ΔT_{n2} | | 0,00 | -4,41 | 0,00 | -3,78 |
| Er% | | 0,00 | 38,59 | 0,00 | 39,04 |
| V^a | -15,811143 | -15,685735 | -15,706967 | -15,527984 | -15,554711 |
| ΔV | | 0,00 | -13,32 | 0,00 | -16,76 |
| Er% | | 0,00 | -0,14 | 0,00 | -0,17 |
| $V_{mn-classic}$ | 0,978146 | | | | |
| V_{ee} | 3,573944 | 3,553882 | 3,561160 | 3,399021 | 3,411333 |
| ΔV_{ee} | | 0,00 | 4,56 | 0,00 | 7,72 |
| Er% | | 0,00 | -0,20 | 0,00 | -0,36 |
| $V_{ne-classic}$ | -20,363234 | | | | |
| V_{ne} | | -19,239617 | -19,268127 | -18,927004 | -18,95240 |
| ΔV_{ne} | | 0,00 | -17,88 | 0,00 | -15,93 |
| Er% | | 0,00 | -0,15 | 0,00 | -0,13 |

^a Energía total y sus componentes T y V en Hartree.

^b Cambio de energía respecto a molécula de LiH cuántica en kcal/mol.

^c Energía relativa respecto a molécula de LiH cuántica.

utilizadas en la literatura, las cuales se modifican variacionalmente durante el cálculo. Como se observa en las Tablas 2 y 3, los cambios en la base electrónica tienen un impacto mayor en las componentes de energía que los cambios en las bases nucleares. Según Tachikawa (12), las desemejanzas en la base electrónica han sido producto de la naturaleza cuántica de los núcleos, y son mayores cuanto más ligeros son los mismos. Lo anterior muestra la necesidad de diseñar bases electrónicas y nucleares apropiadas para sistemas que contengan núcleos livianos, con el fin de evitar el aumento o la disminución indebido del efecto nuclear.

CONCLUSIONES

Fue posible realizar la implementación de un programa computacional para cálculo de estructura núcleo-electrónica a nivel HF, mediante una filosofía orientada a objetos utilizando los lenguajes de programación C++ y Fortran.

Los resultados obtenidos para cálculos regulares de estructura electrónica son comparables a los encontrados con el programa GAMESS. Los cálculos de estructura núcleo-electrónica obtenidos mediante el método OMNE muestran tendencias y variaciones de energía total, y de sus componentes, acordes con los reportes de la literatura para métodos equivalentes, indicando las posibilidades del programa en el estudio de efectos cuánticos nucleares; sin embargo, debe considerarse el diseño de bases electrónicas y nucleares adecuadas para lograr una correcta descripción del efecto nuclear en sistemas que contengan núcleos ligeros.

El programa APMO será puesto próximamente a disposición de la comunidad científica.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación ha sido financiada por la División de Investigaciones (DIB) de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, proyecto 20101007499, a quienes los autores expresan su agradecimiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bell, R.P. The tunnel effect in chemistry. London, Chapman and Hall. 1980.
2. Webb, S.P.; Jordanov, T.; Hammes-Schiffer, S. Multiconfigurational nuclear-electronic orbital Approach: Incorporation of Nuclear Quantum Effects in Electronic Structure Calculations. *J. Chem. Phys.* 2002. **117** (9): 4106-4118.
3. Tachikawa, M.; Mori, K.; Nakai, H.; Iguchi, K.. An Extension of ab initio Molecular Orbital Theory to Nuclear Motion. I. *Chem. Phys. Lett.* 1998. **290** (4-6): 437-442.
4. Tachikawa, M. Multi-component Molecular Orbital Theory for Electron and Nuclei including many-body effect. *Chem. Phys. Lett.* 2002. **360** (5-6): 494-500.
5. Nakai, H. Simultaneous Determination of Nuclear and Electronic Wave Functions without Born-Oppenheimer Approximation: Ab Initio

- NO+MO/HF Theory. *Int. J. Quant. Chem.* 2002. **56** (6): 511-517.
- González, S.A.; Aguirre, N.F.; Reyes, A. Theoretical investigation of isotope effects: The Any-Particle Molecular Orbital code. *Int. J. Quant. Chem.* 2008. En prensa.
 - GSL (GNU Scientific Library) [online]. Boston, USA. Free Software Foundation, Inc. October 2007. [citada 30-10-2007]. Disponible en: <http://www.gnu.org/software/gsl/>
 - EXPAT (XML parser library) [online]. [citada 30-10-2007]. Disponible en: <http://expat.sourceforge.net/>
 - Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen J. J. GAMESS User's Guide. Ames, Iowa: Iowa State University. 2007.
 - Kendall, R.A.; Apra, E.; Bernholdt, D.E.; Bylaska, E.J.; Dupuis, M.; Fann, G.I. High Performance Computational Chemistry: An Overview of NWChem a Distributed Parallel Application. *Computer Phys. Comm.* 2000. **128** (1-2): 260-283.
 - Obara, S.; Saika, A. Efficient Recursive Computation of Molecular Integrals Over Cartesian Gaussian Functions. *J. Chem. Phys.* 1987. **84** (7): 3963-3974.
 - Tachikawa, M.; Osamura, Y. Isotope effect of hydrogen and Lithium Hydride molecules. Application of DEMO method and Energy Component Analysis. *Theor. Chem. Acc.* 2000. **104** (1): 29-39.