

# PHƯƠNG PHÁP AB INITIO CHO TÍNH TOÁN CÁC ORBITAL NGUYÊN TỬ SỬ DỤNG PHẦN MỀM GAUSSIAN – KIỂM CHỨNG BẢNG PHÂN LOẠI TUẦN HOÀN

Cao Hồ Thanh Xuân<sup>1</sup>, Lê Văn Hoàng<sup>2</sup>

## 1. Giới thiệu vấn đề

Ngày nay, với lý thuyết lượng tử cho nguyên tử, ta biết bản chất cấu trúc của bảng phân loại tuần hoàn (BPLTH) liên quan đến cấu trúc của điện tử. Trong nguyên tử, các điện tử chỉ có thể tồn tại ở các trạng thái liên kết với năng lượng gián đoạn, đặc trưng bởi bộ bốn số lượng tử  $(n, l, m, s)$ . Sự sắp xếp các điện tử vào các mức năng lượng tuân theo nguyên lý cấm Pauli và nguyên lý năng lượng cực tiểu [1-2]. Do tính chất hóa học của nguyên tử phụ thuộc vào số lượng và trạng thái của điện tử lớp ngoài cùng cho nên thứ tự cao thấp năng lượng của các trạng thái mang tính quyết định.

Madelung đưa ra quy tắc thực nghiệm [2], theo đó năng lượng các trạng thái cao dần theo chiều tăng của  $(n+1)$  và với giá trị cố định  $(n+1)$  nó sẽ tăng theo chiều tăng của  $(n)$ . Cùng với quy tắc Hund cho sắp xếp các trạng thái spin, quy tắc Madelung cho phép chúng ta sắp xếp cấu hình điện tử cho toàn bộ các nguyên tố hóa học được biết. Tuy nhiên quy tắc này cho đến nay không có lý thuyết giải thích trọn vẹn và vẫn còn 19 trường hợp ngoại lệ. Thứ tự sắp xếp các trạng thái lượng tử của điện tử theo các chỉ số ở trên cho đến hiện nay vẫn còn là vấn đề mở và đang được quan tâm nghiên cứu [3-5].

Phần lớn các công trình hiện nay thiên về nghiên cứu tính chất đối xứng của các hệ các nguyên tố [4] và nhóm động lực  $SU(2) \times SO(4,2)$  được cho là thích hợp nhất cho việc xây dựng ‘hạt nguyên tố’. Trong công trình [5], giáo sư Komarov đưa ra một Hamiltonian với đối xứng  $SO(4,2)$  mô tả ‘hạt nguyên tố’ với các chỉ số lượng tử là nhóm ba  $(n, l, m)$ . Việc nghiên cứu định lượng Hamiltonian này hứa hẹn ứng dụng nó cho một giải thích trọn vẹn sắp xếp điện tử trong các nguyên tố hóa học. Để đạt mục đích đó, chúng ta cần có hàm sóng và năng lượng của nguyên tử bất kỳ. Chúng tôi thử sử dụng phương pháp Hartree-Fock (HF) kết hợp với lý thuyết nhiễu

<sup>1</sup> Học viên Cao học – Trường ĐHSP TP. HCM

<sup>2</sup> TSKH. – Trường ĐHSP TP. HCM

hàm mật độ (DFT) để tìm các orbital và năng lượng tương ứng cho 54 nguyên tố hóa học ở đầu BPLTH. Kết quả được so sánh với năng lượng công bố bởi viện NIST [6] cho thấy phương pháp sử dụng rất ổn định. Ngoài ra các số liệu thu được phù hợp với thực nghiệm, nghĩa là sắp xếp điện tử vào các mức năng lượng hoàn toàn phù hợp với quy tắc Madelung và Hund cùng các ngoại lệ.

## 2. Phương pháp Hartree-Fock kết hợp với phiếm hàm mật độ

Phương pháp Hartree-Fock dựa trên gần đúng một điện tử với giả thiết rằng có thể xét riêng lẻ từng điện tử trong nguyên tử và có thể xem như nó chuyển động trong trường hạt nhân và trường tự hợp [2]. Phương trình Schrodinger cho từng điện tử được đưa về phương trình Hartree-Fock cho hàm sóng một hạt [2]. Hệ các phương trình Hartree-Fock có thể giải bằng phương pháp vòng lặp cho đến giá trị hội tụ, tuy nhiên do gần đúng một điện tử tự thân đã tiềm ẩn trong phương trình cho nên kết quả chỉ đến một giá trị gần đúng. Đặc biệt là tương tác trao đổi của điện tử chỉ mang tính trung bình còn hiệu ứng tương quan là bỏ qua hoàn toàn. Để có được bổ chính thể hiện tương tác trao đổi - tương quan giữa điện tử - điện tử ta sẽ sử dụng phiếm hàm mật độ [2,7].

Phiếm hàm mật độ được đề cập đến lần đầu trong mô hình Thomas-Fermi năm 1927, tiếp tục phát triển trong lý thuyết Kohn-Hohenberg năm 1964, nhưng phải đến khi Kohn và Sham đưa ra phương trình mang tên mình thì DFT mới trở thành phương pháp tính toán mạnh. Năng lượng của nguyên tử ở trạng thái cơ bản là một phiếm hàm theo hàm mật độ điện tử như sau:

$$E_0[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} U(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho]$$

trong đó ngoài thành phần động năng, thế năng tương tác với hạt nhân, thế năng tương tác đẩy điện tử-điện tử, thành phần năng lượng tương quan và trao đổi giữa các điện tử  $E_{xc}[\rho]$  đóng vai trò quan trọng và tính toán được nó là một trong những thế mạnh của DFT.

Trong công trình này chúng ta sẽ sử dụng phương pháp HF kết hợp với DFT để tính thành phần năng lượng trao đổi và tương quan nhờ vào phiếm hàm lai hóa B3LYP (Becke three-parameter hybrid functional combined with Lee-Yang-Parr correlation functional) [7]. Lúc này năng lượng trao đổi và tương quan có dạng:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA})$$

với  $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  và  $a_c = 0.81$  là ba thông số thực nghiệm;  $E_X^{GGA}$  và  $E_C^{GGA}$  là các phiếm hàm tính theo phương pháp trường hiệu chỉnh (Generalized Gradient Approximation, viết tắt là GGA) có liên quan với phiếm hàm trao đổi Becke 88 và phiếm hàm tương quan Lee-Yang-Parr (LYP);  $E_X^{HF}$  là phiếm hàm trao đổi Hartree-Fock;  $E_{XC}^{LDA}$ ,  $E_X^{LDA}$  và  $E_C^{LDA}$  lần lượt là các phiếm hàm tương quan - trao đổi, phiếm hàm trao đổi và phiếm hàm tương quan tính theo phương pháp LDA [7].

Sự kết hợp giữa HF và DFT cho ta kết quả tương đối chính xác mà vẫn tiết kiệm thời gian tính toán. Để thực hiện phương pháp trên, chúng tôi sử dụng phần mềm Gaussian 03W (version 6.0). Mức độ chính xác của kết quả tính toán phụ thuộc không những vào phương pháp tính mà còn vào hệ hàm cơ sở (basis set) được chọn. Gaussian tính toán rất nhanh nhờ sử dụng các hàm cơ sở dạng Gauss:  $f_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z; \eta) = x^{n_1} y^{n_2} z^{n_3} e^{-\eta(x^2 + y^2 + z^2)}$  trong đó  $n_1, n_2, n_3$  là các số nguyên còn  $\eta$  là tham số dương. So với bộ cơ sở là hàm sóng hydro, rất gần với các orbital nguyên tử, thì hàm Gauss không được tự nhiên bằng, tuy nhiên với một tổ hợp tuyến tính các hàm gauss cho ta một bộ cơ sở mô tả tương đối chính xác orbital nguyên tử. Quan trọng là tính toán với các hàm Gauss tiết kiệm tài nguyên của máy rất nhiều lần. Với bộ cơ sở càng lớn thời gian tính toán càng tăng lên, tuy nhiên với các nguyên tử nhiều điện tử ta cần chọn bộ cơ sở đủ rộng bao trùm các orbital của nó.

Chúng tôi đã thử sử dụng các bộ hàm cơ sở khác nhau từ đơn giản đến phức tạp. Kết quả cho thấy tương ứng với phương pháp B3LYP, bộ cơ sở phù hợp cho các nguyên tố nằm ở đầu BPLTH (từ H đến Ni) là 6-31G(d), cho các nguyên tố tiếp theo của chu kỳ 4 (từ Ag đến Kr) là 6-31+G(d) và cho các nguyên tố thuộc chu kỳ 5 (từ Rb đến Xe) là DGDZVP. Chúng tôi tiến hành tính toán cho đến nguyên tố thứ 54 (Xe) và thu được cấu hình điện tử phù hợp với thực nghiệm. Ngoài ra như trong bảng số liệu sau đây cho thấy năng lượng thu được phù hợp với các tính toán của viện NIST [6]. Trong phạm vi bài báo, bảng số liệu chỉ đưa ra năng lượng toàn phần của một số nguyên tử để so sánh độ chính xác của phương pháp, còn năng lượng của điện tử trên từng vân đạo chúng tôi đưa ra cho các trường hợp phân tích riêng ở phần sau.

Bảng 1: Cấu hình điện tử và năng lượng toàn phần các nguyên tố

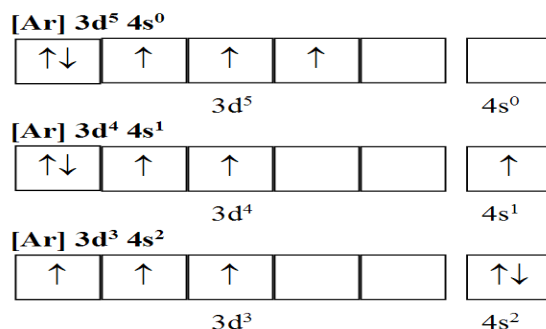
Z	Nguyên tố	Kết quả Gaussian		Kết quả NIST [6]	
		Cấu hình	$E_{tot}$	Cấu hình	$E_{tot}$
41	Nb	[Kr] 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	-3755.105770	[Kr] 5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	-3751.295618
42	Mo	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	-3977.068008	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	-3973.162595
43	Tc	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	-4167.273092	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	-4202.325611
44	Ru	[Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	-4442.703222	[Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	-4439.044607
45	Rh	[Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	-4687.580845	[Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	-4683.334925
46	Pd	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	-4939.688359	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	-4935.368046
47	Ag	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	-5199.469522	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	-5195.037351
48	Cd	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	-5466.935839	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	-5462.390982
49	In	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	-5741.937869	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	-5737.313809
50	Sn	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	-6024.708110	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	-6019.972345
51	Sb	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	-6315.266088	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	-6310.419326
52	Te	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	-6613.605480	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	-6608.650476
53	I	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	-6919.837981	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	-6914.777857
54	Xe	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	-7234.024231	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	-7228.856107

### 3. Kiểm chứng quy tắc sắp xếp điện tử Aufbau

Với kết quả tính toán bằng Gaussian như đã nói đến trong phần 2, chúng ta có thể sử dụng Gausview [7] để xem hình vẽ các vân đạo cũng như trạng thái spin (up/down) của điện tử trên vân đạo đó. Với 54 nguyên tố đã tính toán chúng tôi thấy cấu hình điện tử hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm quan sát kể cả các trường hợp đặc biệt. Để minh họa, trong phần này chúng tôi trình bày số liệu cho một số trường hợp riêng bao gồm: (i) xét nguyên tử Vanadi (V) cho quy tắc Hund;

(ii) xét ba nguyên tử liên tiếp là Vanadi (V), Crôm (Cr) và Mangan (Mn) cho quy tắc Madelung.

**Quy tắc Hund sắp xếp spin:** Xét nguyên tử Vanadi ( $Z=23$ ) trạng thái spin bội là  $S = 4$ . Về nguyên tắc có thể có các cấu hình spin như sau:



Kết quả tính toán bằng Gaussian cho Vanadi với phương pháp B3LYP và bộ cơ sở 6-31G(d) như bảng số liệu 2.

Bảng 2: Năng lượng liên kết của các điện tử trên vân đạo của nguyên tử V

Phân lớp	Spin ↑	Spin ↓
1s <sup>2</sup>	-196.87991	-196.87939
2s <sup>2</sup>	-22.28040	-22.24268
2p <sub>z</sub>	-18.78108	-18.74935
2p <sub>x</sub>	-18.78108	-18.74935
2p <sub>y</sub>	-18.78108	-18.74935
3s <sup>2</sup>	-2.69622	-2.57692
3p <sub>x</sub>	-1.72733	-1.60130
3p <sub>z</sub>	-1.72733	-1.60130
3p <sub>y</sub>	-1.72733	-1.60130
3d <sub>yz</sub>	-0.26621	
3d <sub>xy</sub>	-0.26621	
3d <sub>x<sup>2</sup>-z<sup>2</sup></sub>	-0.26621	
4s <sup>2</sup>	-0.18998	-0.17313

Kết quả này chỉ tương ứng với cấu hình điện tử [Ar] 3d<sup>3</sup> 4s<sup>2</sup>. Điều này chứng tỏ trong cùng một phân lớp 3d, quy tắc Hund đã có sự chọn lựa phải điền điện tử sao cho tất cả các spin điện tử sắp xếp theo cùng một hướng. Các trường hợp một vân đạo 3d có đầy đủ hai điện tử với spin đối song nhưng vân đạo 4s không được lấp đầy đã không được chọn lựa.

Tương tự như vậy, kiểm tra cấu hình điện tử của cả 54 nguyên tố chúng ta thấy rằng không có trường hợp ngoại lệ, trong cùng một phân lớp, các điện tử sắp xếp vào các vân đạo sao cho tổng spin nguyên tử là lớn nhất (quy tắc Hund).

### Quy tắc Madelung qua ví dụ Vanadi, Crôm, Mangan

Quy tắc Madelung cho ta biết các điện tử sắp xếp vào các phân lớp theo chiều tăng  $(n+l)$  khi so sánh từ nguyên tố này sang nguyên tố khác. Chính vì vậy, chúng ta sẽ xét cấu hình điện tử của 3 nguyên tố liên tiếp V ( $Z=23$ ), Cr ( $Z=24$ ) và Mn ( $Z=25$ ) để xem thứ tự sắp xếp vào các vân đạo. Các mức năng lượng được tính bằng B3LYP với bộ cơ sở 6-31G(d) và so sánh với số liệu tính toán theo phương pháp LSD công bố trên website của của viện NIST [7].

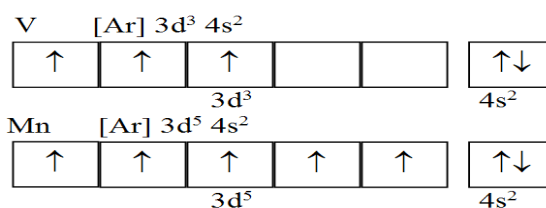
Bảng 3: Các mức năng lượng của nguyên tử Vanadium,  $Z = 23$

Năng lượng	Kết quả Gaussian	Kết quả NIST [6]
$1s^2$	-196.87991, -196.87939	-195.20698, -195.20691
$2s^2$	-22.28040, -22.24268	-21.81587, -21.77629
$2p^6$	-18.78108, -18.74935	-18.43142, -18.40093
$3s^2$	-2.69622, -2.57692	-2.56019, -2.46107
$3p^6$	-1.72773, -1.60130	-1.64344, -1.54626
$3d^3$	-0.26621	-0.23446
$4s^2$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">-0.18998</span> <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">-0.17313</span>	-0.18628, -0.16113

Bảng 4: Các mức năng lượng của nguyên tử Manganese,  $Z = 25$

Năng lượng	Kết quả Gaussian	Kết quả NIST [6]
$1s^2$	-235.48473, -235.48351	-233.65801, -233.6573
$2s^2$	-27.37266, -27.28903	-26.86419, -26.78007
$2p^6$	-23.44416, -23.37470	-23.05464, -22.99035
$3s^2$	-3.28830, -3.06208	-3.13032, -2.94845
$3p^6$	-2.15300, -1.91378	-2.04442, -1.86659
$3d^5$	-0.33027	-0.31532
$4s^2$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">-0.20700</span> <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">-0.18151</span>	-0.20596, -0.16859

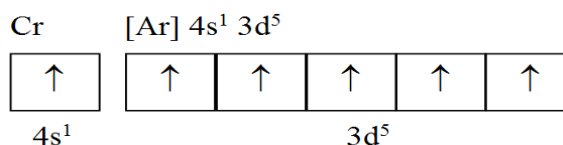
Từ các số liệu trên bảng 3, 4 ta có thể thấy cấu hình điện tử của Vanadi và Mangan thỏa đúng quy tắc Madelung và lần lượt có dạng như hình vẽ. Nhìn vào cấu hình trên ta cũng thấy rõ quy tắc Hund cho sắp xếp trạng thái spin cũng được tuân theo. Tuy nhiên như trong bảng 5, các số liệu đưa ra cho cấu hình điện tử của Crôm ứng với spin bội  $S = 7$ , ta thấy xuất hiện trường hợp ngoại lệ.



Bảng 5: Các mức năng lượng của nguyên tử Crôm, Z = 24

Năng lượng	Kết quả Gaussian	Kết quả NIST [6]
1s	-215.45585, -215.45402	-213.83216, -213.83107
2s	-24.45898, -24.39408	-24.09376, -24.02840
2p	-20.74722, -20.69323	-20.49942, -20.44920
3s	-2.73199, -2.53370	-2.67853, -2.52290
3p	-1.69301, <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">-1.48266</span>	-1.68357, -1.53005
3d	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">-0.07274</span>	-0.14636
4s	-0.14448	-0.16656

Kết quả trên bảng 5 phù hợp khá tốt với số liệu của viện NIST và cho ta cấu hình điện tử không đúng với quy tắc Madelung:



Để hiểu rõ hơn về trường hợp ngoại lệ này chúng tôi cố gắng tính cho trường hợp spin bội S=5 để được cấu hình điện tử tuân theo quy tắc Madelung [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup>. Tuy nhiên kết quả không ổn định chứng tỏ trường hợp ngoại lệ so với quy tắc Madelung là có cơ sở. Các trường hợp ngoại lệ khác cũng được khảo sát và B3LYP cho kết quả khẳng định phù hợp với thực nghiệm.

#### 4. Kết luận và hướng phát triển

Như vậy, phương pháp B3LYP với các bộ cơ sở 6-31G sử dụng trong phần mềm Gaussian cho kết quả các mức năng lượng phù hợp với số liệu của NIST cho toàn bộ 54 nguyên tố đầu tiên. Các cấu hình điện tử thu được tái khẳng định quy tắc Madelung và Hund. Tuy nhiên với Cr trật tự năng lượng tăng dần như đã mô tả ở trên bị phá vỡ, một điện tử của phân lớp 4s có khuynh hướng được điền vào phân lớp 3d ở kề bên để bảo đảm cho các vân đạo của phân lớp 3d được lấp đầy một nửa hoặc lấp đầy trọn vẹn. Các kết quả thực nghiệm thu được từ việc phân tích quang

phổ nguyên tử [8] và kết quả tính toán Gaussian đều khẳng định cấu hình ngoại lệ so với quy tắc Madelung của Cr chính là cấu hình trạng thái cơ bản. Các trường hợp ngoại lệ khác cũng được chúng tôi xác định, mặc dù không đưa số liệu trong bài báo này.

Tuy nhiên việc tìm một quy tắc bao trùm hết các trường hợp ngoại lệ song hành với một giải thích quy tắc xây dựng cấu hình điện tử là vấn đề còn mở. Các kết quả công trình này cho phép chúng tôi tin tưởng vào phương pháp B3LYP và sẽ sử dụng phương pháp này trong các công trình tiếp theo. Ngoài ra, việc nghiên cứu ứng dụng B3LYP cho các nguyên tố còn lại cũng là vấn đề quan tâm trong đó hiệu ứng tương đối tính chắc chắn sẽ được tính đến do độ lớn của mức năng lượng nguyên tử.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. E. Scerri (2006), *The Periodic Table: Its History and Its Significance*, Oxford University Press, Oxford, UK.
- [2]. B.H. Bransden and C.J. Joachain (1996), *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, UK.
- [3]. Maurice R.Kibler, *From the Mendeleev periodic table to particle physics and back to the periodic table*, *Foundations of Chemistry*, **9**, 221-234.
- [4]. M.S. Antony, *Periodic table of elements* (2004) Inst. Research Subatomics, Strasbourg; Yu Ts. Oganessian et al, *Phys. Rev. C* **69** (2004) 021601.
- [5]. L.I.Gurskii, L.I.Komarov, A.M.Solodukhin (1998), *Group of Symmetry of the Periodic System of Chemical Elements*, *Int. J. Quant. Chem.*, **72**, 499-508.
- [6]. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/Tables/ptable.html>
- [7]. James B. Foresman and Æleen Frisch, *Exploring Chemistry with Electronics Structure methods*, 2<sup>nd</sup> edition, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- [8]. N.Gobbout, D.R.Salahub, J.Andzelm, and E.Wimmer, *Can. J. Chem.*, **70**, 560 (1992).

### Tóm tắt

Sử dụng phương pháp B3LYP trong đó kết hợp hai phương pháp nguyên lý ban đầu là Hartree-Fock và lý thuyết phiếm hàm mật độ, với chương trình Gaussian và bộ cơ sở 6-31G, chúng tôi tính các vận đạo và mức năng lượng cho 54 nguyên tố đầu tiên. Sau đó sử dụng số liệu thu được kiểm chứng quy tắc sắp xếp điện tử trong



bảng phân loại tuần hoàn. Sự phù hợp với số liệu của viện NIST cho phép ta sử dụng các vân đạo và năng lượng thu được cho các nghiên cứu khác về tính chất của hệ tuần hoàn các nguyên tố.

### **Abstract**

#### ***Ab initio* method for calculating the atomic orbitals using Gaussian – verifying the Aufbau rule of Periodic Table**

Using B3LYP method which combines two *ab initio* methods (the Hartree-Fock and Density Functional Theory) with the help of Gaussian (6-31G basis set) we calculate the orbitals and energy for the first 54 elements. We use the data obtained to verify the validity of the Aufbau rule in building up the Periodic Table. The agreement of our calculations with the data of NIST allows us to apply them in further investigation of other properties of the periodic system of elements.