

00571



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

1
2ej

**"ESTUDIO QUIMICO-CUANTICO DE LA INTERACCION
DE $M(\text{Zn, Ga}), M'$ Y M'' CON LA MOLECULA
DE HIDROGENO"**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(**FISICOQUIMICA**)

P R E S E N T A
JOSE MANUEL MARTINEZ MAGADAN

MEXICO, D. F.

1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen.

En el presente trabajo se determinaron las superficies de energía potencial para las reacciones $Zn + H_2$, $Zn^+ + H_2$ y $Zn^{2+} + H_2$ y para las reacciones $Ga + H_2$, $Ga^+ + H_2$ y $Ga^{2+} + H_2$. Se estudiaron el estado basal y algunos estados excitados, todos dentro de las simetrías del grupo C_{2v} para el ataque lateral de las especies metálicas a la molécula H_2 . Los cálculos realizados son del tipo ab initio con interacción de configuraciones multirreferencial perturbativa y usando la aproximación de pseudopotenciales, brevemente MCSCF + MRCI-MP2 con pseudopotenciales. Para las especies del Zn se usaron conjuntos de funciones base tipo doble- ζ y para las especies del Ga tipo triple- ζ .

Por otra parte, se determinó el mecanismo de interacción y se propuso un modelo a través del cual se hace el análisis de la reactividad. Con esto se demuestra además la hipótesis experimental de que la reactividad esta gobernada por la configuración electrónica y no sólo por la multiplicidad, la energía total o el momento angular total de la especie metálica.

El mecanismo de interacción es uno de donación-retrodonación y tiene dos partes: I) cuando los orbitales metálicos activos son de tipo p el mecanismo tiene dos etapas: Ia) una transferencia de carga del orbital molecular σ del H_2 al orbital s vacío o semivacío del metal y Ib) una transferencia de carga del orbital p_y metálico al orbital molecular σ^* vacío del H_2 ; II) cuando los orbitales activos son los tipo d también se tiene dos etapas: IIa) la misma que Ia) y IIb) una transferencia de carga del orbital d_{yz} al orbital molecular σ^* vacío del H_2 . Para tener una interacción atractiva se deben cumplir ambas condiciones en cada uno de los casos.

El comportamiento reportado en resultados recientes sobre las reacciones de B, Tl, Tl⁺, In e In⁺ con H_2 es el esperado de acuerdo al mecanismo de interacción desarrollado.

Abstract.

The potential energy surfaces for the $Zn + H_2$, $Zn^+ + H_2$ and $Zn^{2+} + H_2$ reactions and for $Ga + H_2$, $Ga^+ + H_2$ and $Ga^{2+} + H_2$ reactions were obtained from MO calculations. The ground and excited states with C_{2v} symmetries were studied for the side-on approach of the metal to the H_2 molecule. The ab initio SCF calculations were done using non-empirical pseudopotentials and electron correlation was dealt with MCSCF and MRCI-MP2 calculations. The basis functions were chosen to be of double- ζ and triple- ζ quality for Zn and Ga respectively.

The interaction mechanism governing these reactions was found and a model was proposed to account for the observed reactivity. This goes in the same direction as the experimental hypothesis stating that reactivity is driven by the electronic configuration and not simply by the total energy, total angular momentum or spin multiplicity of the metallic species.

The attractive interaction mechanism is divided in two steps and is based on the donation-backdonation scheme:

I) When the active orbitals of the metal are of p type:

Ia) A charge transfer from the σ orbital of H_2 towards the empty or half-empty s orbital of the metal and

Ib) a charge transfer from the p_y metal orbital to the empty σ^* MO of H_2 .

II) When the active orbitals of the metal are of d type:

IIa) Same as in Ia) and

IIb) a charge transfer from the d_{yz} metal orbital towards the empty σ^* MO of H_2 .

In order to have an attractive interaction between the metallic species and the hydrogen molecule both conditions in each case must be fulfilled.

Recent results for the corresponding reactions of B, Tl, Tl^+ , In and In^+ with H_2 can also be explained with this model mechanism.

Indice

| | |
|--|----|
| Prefacio | 1 |
| Capítulo 0 Antecedentes | 5 |
| 0.1 El sistema MH_2 | 5 |
| 0.2 Zn , Zn^+ y $Zn^{2+} + H_2$ | 11 |
| 0.3 Ga , Ga^+ y $Ga^{2+} + H_2$ | 12 |
| Capítulo 1 Teoría y métodos | 14 |
| 1.1 El problema electrónico molecular | 14 |
| 1.2 La aproximación Born-Oppenheimer | 14 |
| 1.3 La aproximación Hartree-Fock | 17 |
| 1.4 Las ecuaciones para la energía | 21 |
| 1.5 La aproximación LCAO | 24 |
| 1.5.1 LCAO-Capa cerrada | 25 |
| 1.5.2 LCAO-Capa abierta | 31 |
| 1.5.3 RHF vs. UHF | 37 |
| 1.6 Las bases | 38 |
| 1.7 La correlación electrónica | 40 |
| 1.8 Los pseudopotenciales | 42 |
| 1.9 La interacción de configuraciones | 45 |
| 1.10 La teoría de perturbaciones de muchos cuerpos | 53 |
| 1.11 El esquema de CIPSI a tres clases | 62 |
| 1.12 El método SCF multiconfiguracional | 66 |
| Capítulo 2 Resultados y discusión I | 68 |
| 2.1 Las reacciones Zn , Zn^+ y $Zn^{2+} + H_2$ | 68 |
| 2.1.1 $Zn + H_2$ | 68 |
| 2.1.2 $Zn^+ + H_2$ | 68 |
| 2.1.3 $Zn^{2+} + H_2$ | 71 |
| 2.2 El mecanismo de reacción | 75 |
| 2.2.1 $Zn + H_2$ | 76 |
| 2.2.2 $Zn^+ + H_2$ | 76 |
| 2.2.3 $Zn^{2+} + H_2$ | 79 |
| Capítulo 3 Resultados y discusión II | 81 |
| 3.1 Las reacciones Ga , Ga^+ , $Ga^{2+} + H_2$ | 81 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.1 Ga + H ₂ | 81 |
| 3.1.2 Ga ⁺ + H ₂ | 84 |
| 3.1.3 Ga ²⁺ + H ₂ | 87 |
| 3.2 El mecanismo de reacción | 89 |
| 3.2.1 Ga + H ₂ | 89 |
| 3.2.2 Ga ⁺ + H ₂ | 90 |
| 3.2.3 Ga ²⁺ + H ₂ | 92 |
| Capítulo 4 Consecuencias | 96 |
| Capítulo 5 Conclusiones | 100 |
| Apéndice 1 | 103 |
| Los detalles del cálculo | 103 |
| Referencias | 106 |

Prefacio

Actualmente dentro del ámbito de lo que se ha llamado *La mutación de la química, la creciente importancia de las técnicas computacionales ab initio* [L. Schäfer, THEOCHEM 1991, 230, 5] en combinación con las técnicas experimentales ha demostrado su eficacia en la química estructural. El cambio general en la naturaleza de la química, de ser una ciencia puramente empírica a convertirse en una disciplina en la cual la teoría deductiva, en la forma de cálculos ab initio, ha estado adquiriendo una importancia creciente en la guía y resolución de ambigüedades en el trabajo experimental. Entre otros factores, este cambio fue provocado principalmente por la ahora mayor disponibilidad de computadores eficientes y de una gran diversidad de algoritmos. En particular el avance tan vertiginoso en el "hardware" de las computadoras ha permitido acceder a la solución de problemas que hace apenas cinco años hubieran parecido intratables. Es precisamente la situación actual de las computadoras la que originó el cambio de filosofía en la manera de programar los métodos ab initio modernos.

Dentro de *Las perspectivas de los cálculos ab initio* [E.R. Davidson, Rev. Comput. Chem. 1990, 373], se ha destacado el hecho de que la teoría puede ser un complemento muy útil del experimento. Por ejemplo, la interpretación más simple de la reactividad química se da en términos de los estados de transición y de las trayectorias de reacción, ninguno de los cuales es directamente observable. Por un lado, la teoría puede calcular la estructura molecular en el estado de transición, sus frecuencias vibracionales y la trayectoria de reacción. Sin embargo, la única comparación directa con el experimento está en las predicciones de la velocidad de reacción total y del efecto de los sustituyentes en la reacción.

Por otro lado, el papel de la teoría en la forma de cálculos ab initio no sólo es complementar el experimento [J. Sauer, Chem Rev. 1989, 89, 199]. Los resultados obtenidos a partir de técnicas experimentales altamente sofisticadas y poderosas, las cuales son un

prerrequisito en el desarrollo de la química moderna, han dado lugar a preguntas en el nivel atómico que son el reto principal de los teóricos: ¿qué estructuras atómicas producen un efecto dado?, ¿cómo se manifiestan los efectos locales en las propiedades globales del sistema?, ¿cuál es la geometría de un sitio de interés y qué propiedades tiene?, ¿cuál es la naturaleza de los enlaces entre los átomos involucrados y qué tan grandes son las fuerzas que actúan entre ellos?, etc. Estas preguntas pueden contestarse teóricamente con tal de que los métodos utilizados produzcan energías totales y cambios de energía realistas (muy precisos) para diferentes posiciones de los los núcleos. En otras palabras, los métodos deben producir potenciales realistas para el movimiento de los núcleos.

Los métodos químico-cuánticos ab initio cumplen con tales requerimientos. Incluso, por ejemplo, para moléculas en fase gaseosa, los cálculos ab initio se han vuelto una alternativa a los experimentos para determinar exactamente las estructuras, las frecuencias vibracionales, las propiedades electrónicas, así como también las fuerzas intermoleculares y las reactividades moleculares. Las variantes más recientes de los métodos de funcionales de la densidad también cumplen con esos requerimientos. La desventaja de los métodos semiempíricos es que la estructura local y las interacciones locales (i.e., la naturaleza y las propiedades de los enlaces involucrados) deben conocerse para especificar la geometría y los parámetros de entrada en un cálculo semiempírico.

Todo esto de tal manera que la influencia mutua entre teoría y experimento pueda desarrollarse en el área de la química cuántica, rompiendo la inercia histórica de trabajar generalmente espalda con espalda [O. Novaro, *The Challenge of d and f electrons*, M. Zerner, Editor, ACS, 1989, 106], y provocando por otro lado la posibilidad del análisis computacional dentro de los mismos grupos de trabajo experimental [J.M. Thomas, *Sci. Am.* 1992, April, 112].

Por otro lado, en las consideraciones sobre la importancia de la teoría en el futuro desarrollo de la química [P.O. Löwdin, *THEOCHEM* 1991, 230, 1] se ha enfatizado que si se construye un programa, por ejemplo, basado en el método Hartree-Fock, el cual no incluye el error de correlación, éste puede dar una aproximación razonable sin ser cien por ciento confiable. Es por tanto siempre válido revisar el fondo

teórico de un programa.

El presente trabajo fue desarrollado en la Subdirección General de Investigación Aplicada del Instituto Mexicano del Petróleo, dentro del grupo de Física Molecular, en el cual desde hace varios años se han realizado estudios enmarcados dentro de la catálisis teórica y experimental.

El objetivo de este trabajo es doble: primero, determinar las superficies de energía potencial para las reacciones $M + H_2$, $M^+ + H_2$ y $M^{2+} + H_2$ (en donde $M = Zn, Ga$), para el estado basal y los primeros estados excitados, en el nivel del método de interacción de configuraciones multireferencial y, segundo, determinar la naturaleza del enlace químico M-H en cada una de las reacciones estudiadas.

En el capítulo 0 se presenta una breve revisión del trabajo realizado a la fecha sobre los sistemas MH_2 (en donde M es un metal), tanto desde el punto de vista experimental como teórico (ninguna relación en esta tesis pretende ser exhaustiva). Se muestra la importancia de los cálculos de tipo ab initio en la elucidación de un mecanismo molecular de interacción, así como de la descripción realista de las distintas rutas de reacción posibles.

En el capítulo 1 se da cuenta de la teoría y los métodos utilizados en el paquete de programas empleados. Se considera la formulación Hartree-Fock, el método de pseudopotenciales, los métodos perturbativos y de interacción de configuraciones multireferencial. De la misma manera se describen los tipos de conjuntos base utilizados, la partición del Hamiltoniano para la parte perturbativa y el esquema de clases de determinantes que fundamenta al programa CIPSI (Configuration Interaction and Perturbation through Selected Iteration). Finalmente se describe brevemente el método MCSCF (Multiconfiguration Self-Consistent-Field).

El capítulo 2 presenta a los sistemas Zn , Zn^+ , $Zn^{2+} + H_2$. Aquí se propone un modelo de interacción constituido por dos mecanismos, el primero de los cuales considera la participación de los electrones tipo p, mientras que en el segundo se toma en cuenta la participación de los electrones tipo d. Todas las reacciones estudiadas se ajustan a estos mecanismos de interacción. Este modelo está basado principalmente en el hecho experimental de que la reactividad en los sistemas $M^+ + H_2$ esta determinada por la configuración electrónica de

la especie M^+ .

El capítulo 3 muestra los resultados correspondientes para las reacciones Ga , Ga^+ , $Ga^{2+} + H_2$. Para explicar estas reacciones se utiliza el primer mecanismo propuesto en el capítulo 2. En este caso se encuentran varias características notables de la interacción que no se habían descubierto antes. Por un lado está la importancia de la contribución de la fuerza atractiva electrostática en la formación de complejos estables en las reacciones del Ga^{2+} , que no fue necesario considerar en las reacciones del Zn^{2+} , pero que sin embargo está presente. También es importante la modificación de los canales de reacción para el Ga^{2+} por la presencia de las superficies de las reacciones $Ga^+ + H_2^+$.

Por otro lado, se presenta la presencia novedosa de un estado doblemente excitado del H_2 como responsable de la formación del complejo basal lineal estable GaH_2^+ . La presencia de este estado doblemente excitado del H_2 se usa en el capítulo 4 para explicar la estabilidad, por ejemplo, de los complejos lineales MH_2 de alta multiplicidad de los átomos de metales de transición con H_2 , no entendido hasta ahora. Asimismo, se destaca la importancia de un estado excitado por arriba del potencial de ionización para explicar la formación del complejo angulado estable basal del GaH_2 .

El capítulo 4 muestra algunas consecuencias de la extrapolación de los resultados obtenidos a la interacción tipo $M + H_2$, donde M y H_2 están en una configuración electrónica que presenta una interacción atractiva.

Finalmente en el capítulo 5 se dan las conclusiones del trabajo, en el apéndice 1 se da un breve esbozo de los detalles del cálculo.

Capítulo 0. Antecedentes

0.1 El sistema MH_2 .

El estudio de las reacciones de átomos y cúmulos de átomos de metales de transición, así como de sus iones y sus complejos respectivos, con la molécula de hidrógeno y moléculas de hidrocarburos ha recibido recientemente una gran atención, tanto desde el punto de vista teórico, como desde el experimental [1-58]. Todo ese trabajo está dirigido hacia el entendimiento del enlace químico en sistemas con metales de transición, tanto por sus múltiples usos como catalizadores, como por sus aplicaciones en tecnología de materiales.

En especial, el estudio de los hidruros de metales de transición, y sus iones respectivos, no sólo presenta el interés fundamental de aumentar la comprensión de la naturaleza del enlace químico metal-hidrógeno, sino además es útil en el entendimiento de la adición oxidativa y la eliminación reductiva en los casos de los complejos organometálicos y la catálisis [22,44]. El interés creciente en las estructuras electrónicas y propiedades moleculares de los dihidruros de los metales de transición (MH_2) es debido al importante papel que han jugado en la disociación de la molécula de hidrógeno en varios procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos [25]. En general, la interacción del H_2 con un solo átomo metálico, parece ser un buen modelo para los estudios teóricos de quimisorción sobre superficies metálicas. El estudio de las interacciones $M + H_2$ ha sido propuesto por varios autores [26-31] como la clave para un mayor entendimiento de los aspectos complejos de la actividad química de los metales de transición. Específicamente nuestro grupo ha propuesto que los estados electrónicos excitados de los átomos de metales de transición, no sólo juegan un papel importante en la actividad catalítica, sino que son cruciales en la definición de un "centro activo" en un catalizador [32].

Adicionalmente, se han realizado estudios en sistemas MH_2 , en donde M es algún átomo de los elementos del bloque s (que son más bien

considerados como los trabajos pioneros en el área), y del bloque p [24,33-41], así también como con átomos de elementos pesados de todos los bloques [41-43]. El estudio de sistemas con un número pequeño de electrones se ha utilizado como una prueba para las teorías de la estructura molecular y del cambio químico, debido a la posibilidad de hacer cálculos ab initio realistas (muy precisos) para interpretar o predecir resultados experimentales [35]. Por su parte, los estudios de las energías de enlace y los potenciales de ionización para los hidruros de los grupos III, IV y V, han aumentado en número recientemente [41]. Muchos de estos hidruros son fuentes de los elementos correspondientes para generar capas semiconductoras. Asimismo, el estudio de estos sistemas con átomos de elementos pesados, ha contribuido en la importante área de los efectos relativistas, por ejemplo la interacción espín-orbita, en la química estructural y el enlace químico [42,43]. Ahora es claro que el aprovechamiento de esta diversidad de estudios y las posibles relaciones entre ellos, ya ha proporcionado esclarecimiento y generado nuevas investigaciones [1].

La riqueza de información obtenida a la fecha, tanto experimental [1-8,57,58], como teórica [9-56], para las reacciones M (átomo metálico y sus iones) + H_2 es tal, que pueden analizarse incluso tendencias periódicas. Sin embargo, en algunos casos aún resulta intrigante en algún sentido, la naturaleza de la interacción de los orbitales del metal con los orbitales del hidrógeno, la cual lleva eventualmente a la disociación del H_2 [8]. Por ejemplo, es importante saber cuál es el papel de los orbitales d metálicos y, en un menor grado, el de los orbitales p metálicos en la disociación del H_2 y la subsecuente formación de las especies MH_2 .

Desde el punto de vista experimental, existen dos técnicas generales que han probado ser herramientas poderosas en el estudio de estas reacciones; estas son la espectroscopía de aislamiento matricial [2,3] y la espectrometría de masas de rayo-iónico [1,4]. La segunda técnica se elige para analizar las reacciones iónicas en fase gaseosa, debido a que la carga de un ión permite un control sencillo de su energía cinética en un intervalo amplio de energía, lo cual es crucial en la selección de los diferentes estados electrónicos [4]. Esto no puede hacerse para las especies neutras [1].

En la técnica de espectroscopia de aislamiento matricial se emplean sólidos (matrices) de gases nobles a muy bajas temperaturas (4.2-40 K), para estabilizar cantidades relativamente grandes (10^{-6} - 10^{-3} g) de especies químicas reactivas por un periodo de tiempo largo. En esta técnica los diferentes estados electrónicos de los átomos metálicos se alcanzan por excitación fotoquímica, permitiendo así el análisis de la reactividad [3].

Uno de los aspectos notables de ese gran desarrollo experimental es el de proporcionar una prueba de que el conocimiento de la estructura electrónica (esto es, el conocimiento de la ocupación de los orbitales y sus características espaciales y de simetría) es un aspecto central en el entendimiento y predicción de los fenómenos químicos, en particular de la reactividad. Se ha encontrado que la reactividad en los sistemas $M^* + H_2$ está controlada por la configuración electrónica de la especie M^* , ya sea que ésta corresponda a la del estado basal o a la de un estado excitado y no está gobernada simplemente por la multiplicidad, la energía total o el momento angular total del estado electrónico del átomo metálico bajo consideración [1,4,5,6]. El ejemplo tácito de este hecho dado por Armentrout [4] es el caso del Cr^* , para el cual el estado basal ($^6S;3d^5$) reacciona con H_2 y CH_4 , mientras que el primer estado excitado ($^6D;4s^13d^4$) no es reactivo. Este resultado no puede atribuirse a la energía total o a la multiplicidad de los estados electrónicos ya que por un lado, la mayor energía del estado excitado no favorece la reactividad, mientras que por otro lado ambos estados presentan la misma multiplicidad, por lo tanto se concluye que la reactividad está determinada por la configuración electrónica.

Desde el punto de vista teórico, los algoritmos utilizados en el estudio de la interacción $M + H_2$ están basados principalmente en técnicas ab-initio, usando pseudopotenciales o con todos los electrones. El grupo de Balasubramanian ha realizado una gran cantidad de cálculos de tipo CASSCF/MRSDCI (Complete Active Space-SCF/Multireference Singles + Doubles Configuration Interaction) con pseudopotenciales, utilizando el programa Alchemy II [11-23,45]. Ellos han determinado las superficies de energía potencial, para los sistemas MH_2 con $M = Pt$ [11], Rh [12], Pd [13], Y [14], Nb [15], Tc , Ru [16], Tc^* , Ru^* [17], Zr [18], Ir , Ir^* [19], La [20], La^* [21], Re ,

Re* [22], Os* [23] y W, W* [45]. Por otro lado, el grupo de Siegbahn, con su propia versión de la técnica CASSCF/SDCI, ha realizado estudios para estos sistemas, con Ni [46], Fe, Co, y Cu [47]. En el grupo de Goddard, se han realizado estudios del tipo enlace valencia generalizado (GVB) (Generalized Valence Bond) para este tipo de sistemas, con Cr* y Mo* [48].

Nuestro grupo ha realizado cálculos de superficies de energía potencial del tipo OSHF/MRCI+MP2 (Open Shell-HF/Multireference Configuration Interaction + Möller-Plesset con pseudopotenciales). Se han estudiado los sistemas PdH₂ [49], PtH₂ [44], CuH₂ [51], RuH₂ [26,50], ZnH₂ [52] y GaH₂ [53].

Existen también cálculos sólo para determinados estados en alguna geometría fija, como los de McKee para FeH₂ [54], realizados con el sistema de programas Gaussian, del tipo UHF/PMP2 (Unrestricted-HF/Projected Möller-Plesset) con pseudopotenciales; los de Pyykkö incluyen una serie de sistemas entre los que destacan los del grupo IIIB, ZnH₂, CdH₂ y HgH₂ [55], hechos con un método relativista Dirac-Fock.

Una de las conclusiones importantes que se obtienen del análisis de los estudios realizados en los sistemas MH₂, es el mecanismo a través del cual se alcanza la estructura angulada estable del complejo. A partir de un estudio realizado en nuestro grupo por Colmenares, et al. [26,50] sobre el sistema RuH₂, y del análisis de algunos otros sistemas reportados en ese mismo artículo, se encuentra que la estabilización de los estados de baja multiplicidad de la simetría C_{2v} está determinada por la participación de los canales de reacción diabáticamente correlacionados con los fragmentos en el estado M(dⁿs⁰) + H₂(¹Σ_g⁺). Esto ocurre a través de un proceso de transferencia de carga del orbital d_{yz}² (doblemente ocupado) hacia el orbital antienlazante σ* de la molécula de hidrógeno. (Ver figuras 6 y 7, página 77). (En este trabajo, se usa el término diabático para referirse a las superficies de energía potencial que evolucionan sin cambiar su configuración electrónica (la población orbital atómica). En las curvas adiabáticas sin embargo, la configuración electrónica no es la misma en todas las regiones de la coordenada de reacción).

El estado basal del sistema RuH₂ se alcanza en el mínimo de la superficie de potencial correspondiente a un estado ³A₂, situado 24.3

kcal/mol más abajo del estado basal $\text{Ru}(^5\text{F};d^7s^1) + \text{H}_2$ de los fragmentos separados, con la configuración dominante $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^1 1b_2^2 1b_1^2 1a_2^1$ en ese mínimo (90% según Balasubramanian y Wang [16]). El ángulo H-Ru-H es de 60.4° y la distancia óptima Ru-H es 1.5 Å. Este estado se correlaciona por un lado, adiabáticamente con el estado atómico ($^3\text{F};d^7s^1$) del Ru, pero además también presenta una correlación diabática con el estado atómico ($^3\text{F};d^8$) del Ru. El cruce evitado correspondiente se presenta, como lo muestran Colmenares et al. [26,50], al inicio de la superficie de energía potencial, sin embargo, sólo es en la superficie correspondiente al acercamiento sin relajar del H_2 al rutenio donde puede apreciarse claramente.

Esto proporciona dos posibles rutas de reacción para la interacción $\text{Ru} + \text{H}_2$. Una sería un canal adiabático a partir del estado atómico ($^3\text{F};d^7s^1$) del Ru, mientras que la otra, partiendo del estado atómico ($^3\text{F};d^8$) del rutenio, sufriría una transición no adiabática con el estado repulsivo original correspondiente de la configuración anterior, para alcanzar finalmente el mismo estado basal del RuH_2 del canal anterior.

Otra característica notable sobre el sistema RuH_2 en el reporte de Balasubramanian y Wang [16] es que, basado en el análisis de población de Mulliken, la participación en el enlace químico del orbital $5p_y$ no es despreciable. Esta se vuelve sustancial en la formación del estado $^3\text{B}_2$ del HgH_2 , reportado por Bernier y Millié [33], que se correlaciona con el estado excitado $\text{Hg}(^3\text{P};6s^1 6p^1) + \text{H}_2$ de los fragmentos separados, debido a que no se toma en cuenta la participación de la subcapa $5d$ y se usa la misma configuración de valencia del átomo de Mg. Como se mencionó en la introducción, uno de los propósitos de este trabajo es la elucidación de este mecanismo.

En la revisión de estudios más recientes, por ejemplo para el caso del IrH_2 [19], el estado basal se alcanza en el mínimo de la superficie correspondiente a un estado $^2\text{A}_1$, con la configuración $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^1 1b_2^2 1b_1^2 1a_2^2$. Este estado, se correlaciona adiabáticamente con el estado atómico ($^2\text{F};5d^8 6s^1$) del Ir, pero dada la configuración reportada del mínimo ésta debe correlacionarse también, diabáticamente con el estado atómico ($5d^9$) del Ir.

En los casos, como FeH_2 , CoH_2 [47] y aún más recientes como el del ReH_2 [22], se observa el mismo comportamiento para los estados de

baja multiplicidad; sin embargo, los mínimos respectivos no rebasan el límite de disociación del estado basal debido a la gran separación energética entre éste y el estado con que correlaciona adiabáticamente el complejo de baja multiplicidad, aprox. 43 Kcal/mol para el átomo de Re. Entonces se vuelven importantes los estados de geometría lineal de alta multiplicidad, que no rebasan o rebasan muy escasamente el nivel del estado basal de los fragmentos libres, del cual parten en el canal de reacción adiabático. Por ejemplo, para el caso del FeH_2 [47], el mínimo para la superficie 3A_2 queda aproximadamente 40 kcal/mol más arriba del estado basal $\text{Fe}({}^5D; 3d^6 4s^2) + \text{H}_2$ de los fragmentos separados, mientras que el complejo lineal, que se correlaciona adiabáticamente con el estado basal de los fragmentos separados, se alcanza después de pasar una barrera energética de más de 40 kcal/mol, a través de ese canal de reacción.

En estos casos el mecanismo de reacción debe ser diferente y se prevee la existencia de una ruta de reacción diabática, a través de la cual la inserción para la formación del complejo lineal sea espontánea. Por ejemplo en el ReH_2 , la configuración dominante del estado lineal ${}^6\Sigma_g^+$ es $1\sigma^2 2\sigma^1 \sigma^2 \delta^2 \pi_g^2$, la cual debe corresponder con algún estado excitado $\text{Re}({}^6S; 5d^5) + \text{H}_2$ de los fragmentos separados. Esta superficie debe presentar un cruce evitado con la correspondiente proveniente del estado basal $\text{Re}({}^6S; 5d^5) + \text{H}_2$.

Por otro lado, en los sistemas iónicos MH_2^+ se encuentra nuevamente la estabilización de los estados de baja multiplicidad en la simetría C_{2v} , determinada por el mismo mecanismo de interacción, con la característica adicional de que el exacerbamiento de la electronegatividad de la especie M^+ con respecto al átomo neutro dará como resultado una mayor atracción sobre la molécula de hidrógeno a través de fuerzas tipo dipolo inducido.

Por ejemplo, en el caso del sistema RuH_2^+ [17] el estado basal se alcanza en el mínimo de la superficie correspondiente a un estado 4A_2 , situado 21 kcal/mol más abajo del estado basal $\text{Ru}^+({}^4F; 3d^7) + \text{H}_2$ de los fragmentos separados, con la configuración dominante $1a_1^2 2a_1^1 3a_1^1 1b_2^2 1b_1^2 1a_2^1$ en ese mínimo (92%). El ángulo $(\text{H}-\text{Ru}-\text{H})^+$ es de 28.2° y la distancia óptima Ru-H es 1.7 Å. Este estado está correlacionado diabáticamente con el estado atómico basal $({}^4F; 3d^7)$, el cual es ya un estado de ocupación d máxima, por lo que el átomo de

rutenio en este estado se inserta espontáneamente en el H_2 sin sufrir ninguna transición no-adiabática, como es el caso de los sistemas (RuH_2 , que es la contrapartida) donde con respecto al estado d^n , subyacen estados $d^{n-1}s^1$ con la misma simetría.

En conclusión, con base en todo este desarrollo tanto experimental como teórico se puede afirmar que la reactividad del sistema M (un metal de transición) + H_2 está determinada por la configuración electrónica de la especie M y ésta es $d^n s^0$, es decir, la que tenga la ocupación máxima en la subcapa d.

0.2 Zn, Zn^+ , Zn^{2+} + H_2 .

El estudio de las reacciones de los átomos Zn y Ga con la molécula de hidrógeno se plantea como una extensión natural de los estudios llevados a cabo en nuestro grupo y en otros grupos sobre el sistema M + H_2 . Estos elementos están situados en la frontera de los bloques d y p respectivamente, por lo que el estudio de estas reacciones permite dilucidar los diferentes mecanismos de reacción involucrados en el punto donde se ha cerrado la capa 3d y se abre la capa 4p.

Por otro lado, el estudio de los sistemas iónicos correspondientes, incluyendo las especies M^+ y M^{2+} , permite la comparación de reactividad con los sistemas isoelectrónicos respectivos y con las especies neutras. Todo esto en el sentido de un uso posterior de estos sistemas neutros e iónicos como posibles modelos de centro activo en un catalizador, por ejemplo, en sustancias tales como ZnO y zeolitas sustituidas con Ga.

Las reacciones $Zn + H_2$ y $Zn^+ + H_2$ han sido consideradas experimentalmente pero hasta donde se sabe, no se han llevado a cabo estudios teóricos para estos sistemas, excepto aquellos para los hidruros simples relacionados ZnH y ZnH^+ [56].

Georgiadis y Armentrout [6] han examinado la reacción $Zn^+ + H_2$ comparándola con la correspondiente para el Ca^+ , utilizando la técnica de espectrometría de masas de ión guiado. Su objetivo era investigar la influencia que tiene en esta reacción la subcapa 3d completamente

ocupada que en el caso del Ca^+ está vacía. Se encontró que no existe ninguna interacción favorable en el caso del estado basal del Zn^+ , en contraste con la reacción $\text{Ca}^+ + \text{H}_2$, debido a que los orbitales 3d están llenos y demasiado bajos en energía para poder participar en la reacción.

Para el caso de la reacción del Ca^+ , el orbital enlazante vacío $1b_2$ generado a partir de la interacción de los orbitales vacíos $3d_{yz}$ del metal y σ^* del H_2 , presentaría un cruce evitado con el orbital $2a_1$ originado a partir desde el orbital 4s metálico si se considera que la simetría de la reacción se reduce de C_{2v} a C_s , lo que proporcionaría una ruta de menor energía para esta reacción.

Breckenridge [7] ha estudiado la reacción $\text{M} + \text{H}_2$ para los átomos metálicos del grupo IIB en sus estados excitados. La alta reactividad para Zn, Cd y Hg se asocia a las condiciones favorables para el ataque lateral ($\text{M} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$) comparadas con las correspondientes al ataque terminal ($\text{M} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{---} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$). En el primero, existe un buen traslape del orbital p, simplemente ocupado del átomo metálico con el orbital antienlazante vacío σ^* del H_2 ; por su parte el orbital enlazante $\sigma(\text{H}_2)$ doblemente ocupado puede traslapar con el orbital s del metal con un sólo electrón.

0.3 Ga, Ga^+ y $\text{Ga}^{2+} + \text{H}_2$.

Para el caso de las reacciones de las especies del Ga, Balasubramanian [39] ha investigado las geometrías y las energías de enlace de los sistemas GaH_n y GaH_n^+ ($n = 1-3$) realizando cálculos CASSCF/SOCI (CASSCF/Second Order CI) con pseudopotenciales. Para el GaH_2 se encontró que el estado basal angulado es un 2A_1 ($r_e = 1.58 \text{ \AA}$, $\nu = 120.3^\circ$), mientras que para el complejo GaH_2^+ el estado basal es un estado lineal de capa cerrada ${}^1\Sigma_g^+$. Un punto interesante es que aunque no se da la configuración para el estado basal 2A_1 del GaH_2 se menciona que tiene un coeficiente de 0.97, tanto en el punto silla como en el mínimo en la superficie de energía potencial calculada. El análisis de población SCF de Mulliken proporciona Ga(2.87), H(1.03) y Ga(2.17), H(0.92) para las poblaciones totales de valencia para los estados basales del GaH_2 y del GaH_2^+ respectivamente.

Desde el punto de vista experimental, Armentrout [1] ha reportado

trabajos preliminares para la reacción $Ga^+ + D_2$ usando la espectrometría de masas de ión guiado. Se encuentra un comportamiento similar para el de la reacción $Al^+ + D_2$; hay un umbral aparente de alrededor de 9 eV pero no se menciona la relación con los estados electrónicos.

Por otro lado, Mitchell et al. [57] han encontrado una sección transversal extremadamente baja para la extinción de los átomos de Ga, en su estado excitado 2S por H_2 en experimentos en fase gaseosa, en contraste con el caso del metano. A partir de esto y de sus experimentos para el Al utilizando la técnica de aislamiento matricial, Parnis y Ozin [58] han concluido que la ocupación de un orbital de valencia p no es siempre un factor esencial en esas reacciones, particularmente cuando está involucrado un mecanismo de inserción.

Capítulo 1. Teoría y métodos.

1.1 El problema electrónico molecular [59-62].

Considérese un sistema molecular constituido por M núcleos y N electrones, en donde los potenciales de interacción no dependen del tiempo. Así, desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la determinación de las propiedades fisicoquímicas requiere del conocimiento de las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\mathcal{H} | \psi \rangle = \mathcal{E} | \psi \rangle, \quad (1.1)$$

en donde \mathcal{H} es el operador Hamiltoniano del sistema, el cual depende de los vectores de posición nucleares y electrónicos R_A y r_i , respectivamente. En unidades atómicas, el Hamiltoniano no relativista para N electrones y M núcleos es

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (1.2)$$

donde M_A es el cociente de la masa del núcleo A entre la masa de un electrón, y Z_A es el número atómico del núcleo A . Los operadores laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 involucran la diferenciación con respecto a las coordenadas del i -ésimo electrón y del A -ésimo núcleo, respectivamente. El primer término en la ecuación (1.2) es el operador de energía cinética de los electrones; el segundo es el operador de energía cinética de los núcleos; el tercer término representa la atracción coulombica entre los electrones y los núcleos; el cuarto y el quinto representan la repulsión entre electrones y entre núcleos respectivamente.

1.2 La aproximación de Born-Oppenheimer.

Puesto que los núcleos son mucho más pesados que los electrones,

se mueven más lentamente. Entonces, una buena aproximación es considerar que los electrones en una molécula se mueven en el campo de los núcleos fijos. En esta aproximación puede despreciarse el segundo término de la ecuación (1.2), la energía cinética de los núcleos, y considerarse constante el último término, la repulsión entre los núcleos. Cualquier constante sumada a un operador, simplemente se suma a los eigenvalores del operador y no tiene ningún efecto sobre las eigenfunciones. Los términos restantes en la ecuación (1.2) constituyen lo que se llama el Hamiltoniano electrónico o el Hamiltoniano que describe el movimiento de N electrones en el campo de M cargas puntuales Z_A fijas:

$$H_{\text{elec}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.3)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger que involucra el Hamiltoniano electrónico

$$H_{\text{elec}} \phi_{\text{elec}} = \mathcal{E}_{\text{elec}} \phi_{\text{elec}}, \quad (1.4)$$

es la función de onda electrónica

$$\phi_{\text{elec}} = \phi_{\text{elec}}(\{r_i\}; \{R_A\}), \quad (1.5)$$

la cual describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas, pero depende paramétricamente de las coordenadas nucleares, lo mismo que la energía electrónica

$$\mathcal{E}_{\text{elec}} = \mathcal{E}_{\text{elec}}(\{R_A\}). \quad (1.6)$$

La dependencia paramétrica significa que, para diferentes arreglos nucleares, ϕ_{elec} es una función distinta de las coordenadas electrónicas. Las coordenadas nucleares no aparecen explícitamente en ϕ_{elec} . La energía total para los núcleos fijos, debe incluir también la repulsión nuclear constante,

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.7)$$

Las ecuaciones (1.3) a (1.7) constituyen el problema electrónico molecular.

Una vez resuelto el problema electrónico, es posible tratar el

movimiento de los núcleos usando las mismas consideraciones que en la formulación del problema electrónico. Puesto que los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos, es razonable reemplazar las coordenadas electrónicas en la ecuación (1.2), por sus valores promedio, promediados sobre la función de onda electrónica. Esto genera entonces, un Hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos en el campo promedio de los electrones,

$$\begin{aligned}
 H_{\text{nuc1}} &= - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} \nabla_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{IA}} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I} \frac{1}{R_{IJ}} \right\rangle \\
 &+ \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
 &= - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{elec}}(\{R_A\}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
 &= - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{tot}}(\{R_A\}) \tag{1.7a}
 \end{aligned}$$

La energía total $\mathcal{E}_{\text{tot}}(\{R_A\})$ proporciona así, un potencial para el movimiento nuclear. En la aproximación Born-Oppenheimer los núcleos se mueven en una superficie de energía potencial, obtenida al resolver el problema electrónico. Entonces, las soluciones de la ecuación de Schrödinger nuclear

$$H_{\text{nuc1}} \phi_{\text{nuc1}} = \mathcal{E} \phi_{\text{nuc1}} \tag{1.7b}$$

describen la vibración, rotación y traslación de una molécula

$$\phi_{\text{nuc1}} = \Phi_{\text{nuc1}}(\{R_A\}), \tag{1.7c}$$

y \mathcal{E} , la cual es la aproximación Born-Oppenheimer a la energía total de la ecuación (1.1), incluye las energías electrónica, vibracional, rotacional y traslacional. La aproximación correspondiente a la función de onda total de (1.1) es,

$$\Phi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \phi_{\text{elec}}(\{r_i\}; \{R_A\}) \phi_{\text{nuc1}}(\{R_A\}). \tag{1.7d}$$

En este trabajo no se considerará el problema vibracional-rotacional, sino solamente el problema electrónico, ecuaciones (1.3) a (1.7). Por tanto, por simplicidad, ya no se usará el subíndice elec.

En el contexto de la teoría no relativista, para dar una descripción completa de cada electrón, es necesario considerar además de las tres coordenadas espaciales r , una coordenada de espín adicional ω . Estas cuatro coordenadas se representan colectivamente por $x = (r, \omega)$. Entonces, la función de onda para un sistema de N electrones es una función de x_1, x_2, \dots, x_N . Esto es,

$$\psi = \psi(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (1.8)$$

Ahora, debido a que el operador Hamiltoniano no relativista no depende de las coordenadas de espín, para que la teoría siga siendo consistente, se tiene que la función de onda debe satisfacer el principio de antisimetría: una función de onda multielectrónica debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas x (espaciales y de espín) de cualesquiera dos electrones,

$$\psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N). \quad (1.9)$$

Este es un enunciado general familiar del principio de exclusión de Pauli: dos electrones no pueden ocupar el mismo espín-orbital. (Los espín-orbitales se definen en la ecuación (1.12) de la siguiente sección.). Lo anterior es una consecuencia del hecho físico de la indistinguibilidad de los electrones (fermiones), en tanto partículas microscópicas idénticas. Esta ecuación, (1.9), y la ecuación de Schrödinger, (1.4), presentan el esquema completo del problema electrónico molecular.

1.3 La aproximación Hartree-Fock.

Es clara la dificultad de obtener soluciones del problema electrónico para un sistema molecular que consiste de varios átomos. De hecho la única solución exacta que se puede obtener es para el átomo hidrogenoide, un núcleo de alguna especie química con un sólo electrón. Por esto se hace necesaria la búsqueda y descripción de

soluciones aproximadas a la ecuación N-electrónica de Schrödinger.

La aproximación Hartree-Fock ha jugado un papel central en la solución de este problema electrónico molecular. Esencialmente consiste en reemplazar el complicado problema multieletrónico por muchos de un sólo electrón, en el cual las repulsiones electrón-electrón se tratan de una manera promedio. Esto es, se utiliza un modelo de partículas independientes en donde se considera a cada electrón moviéndose en el campo promedio generado por los núcleos y los otros electrones. La solución multieletrónica se construye entonces como un producto antisimetrizado de las soluciones monoeléctricas exactas.

Basada en el principio variacional, la aproximación Hartree-Fock está enfocada en aproximar la función de onda para el Hamiltoniano exacto. Esto difiere de un tratamiento perturbativo en el que una aproximación al Hamiltoniano es el centro de atención.

Así, de acuerdo con el principio variacional es necesario encontrar la mejor función de onda Ψ_0 que sea una aproximación a Φ , ecuación (1.8), y que dé la energía más baja posible

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (1.10)$$

en donde \mathcal{H} es el Hamiltoniano electrónico completo. Por lo tanto, Ψ_0 debe ser un funcional variacional. Es decir, la dependencia en las variables x_i debe ser a través de funciones cuya variación permita la minimización de E_0 . Pero, como no es posible conocer la forma de la función de onda verdadera, se construye una función aproximada, usando el método de partículas independientes y la condición requerida por el principio de antisimetría.

Primero, de acuerdo con el modelo de partículas independientes se propone que

$$\Psi^{PH}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\cdots\chi_n(x_n), \quad (1.11)$$

conocido como producto de Hartree, sea una aproximación a Φ . Aquí, las funciones $\chi_j(x_i)$, llamadas espín-orbitales, dependen exclusivamente de las coordenadas espaciales r_i y de espín ω_i del i-ésimo electrón, es decir, son funciones exclusivamente monoeléctricas. Estas funciones pueden formar un conjunto ortogonal

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2j-1}(x_i) &= \psi_j(r_i) \alpha(\omega_j) \\ \chi_{2j}(x_i) &= \psi_j(r_i) \beta(\omega_j) \end{aligned} \right\} j = 1, 2, \dots, K, \quad (1.12)$$

para un conjunto dado de K orbitales espaciales ($\psi_j | j = 1, 2, \dots, K$), en donde α y β son las funciones propias ortonormales de espín. Estas son las soluciones exactas del operador Hamiltoniano

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{eff}(i) \quad (1.13)$$

que describe la energía cinética y potencial del i-ésimo electrón y donde las repulsiones interelectrónicas se toman de manera promedio.

Por lo tanto, el Hamiltoniano que satisface

$$H_0 \Psi^{PH} = E_0 \Psi^{PH}, \quad (1.14)$$

debe ser de la forma

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h(i). \quad (1.15)$$

Sin embargo, Ψ^{PH} no satisface el principio de antisimetría, por lo que se propone que la aproximación a Φ que cumple con este principio tenga la forma

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}, \quad (1.16)$$

llamada un determinante de Slater, en donde $(N!)^{-1/2}$ es un factor de normalización. Esta es la función de onda antisimétrica más simple que puede usarse para describir el estado basal de un sistema N-electrónico. Una notación abreviada para un determinante de Slater normalizado, que incluye la constante de normalización es

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\Psi_0\rangle = |\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_k(x_N)\rangle, \quad (1.17)$$

que sólo muestra los elementos diagonales.

Ahora, para la minimización de la energía E_0 , sólo se considera el determinante formado por el subconjunto $\{\chi_a\}$ de los N espín-orbitales ocupados, del conjunto $\{\chi_k\}$ de los 2K espín-orbitales, ecuación (1.12). En principio, $\{\chi_k\}$ es un conjunto infinito de

funciones, el cual se reduce a un número $2K$ dado, adecuado para obtener una buena descripción del sistema. Más adelante se verá como se forma este conjunto. Los $2K - N$ espín-orbitales desocupados forman un conjunto llamado $\{\chi_r\}$, el conjunto de los espín-orbitales virtuales.

Entonces, dado el determinante

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_M\rangle, \quad (1.18)$$

al minimizar la energía $E_0[\{\chi_a\}]$ con respecto a los espín-orbitales y con la restricción de que permanezcan ortogonales

$$\int dx_i \chi_a^*(1) \chi_b(1) = \delta_{ab}, \quad (1.19)$$

se obtienen las ecuaciones integrodiferenciales de Hartree-Fock

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle \quad (1.20)$$

donde, por ejemplo para el electrón 1, el operador de Fock $f(1)$ es

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1) \quad (1.21)$$

siendo $h(1)$ un operador Hamiltoniano del carozo

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (1.22)$$

y $v^{HF}(1)$ un potencial monoeléctrico efectivo llamado el potencial de Hartree-Fock

$$v^{HF}(1) = \sum_b \left[J_b(1) - K_b(1) \right]. \quad (1.23)$$

Aquí, $J_b(1)$ es el operador de Coulomb

$$J_b(1) = \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1}, \quad (1.24)$$

el cual representa el potencial local promedio en x_1 que surge de un electrón ocupando el espín-orbital χ_b . Por otro lado, $K_b(1)$ es el operador de intercambio que surge de la naturaleza antisimétrica de la función de onda, mejor definido por su efecto al operar sobre un espín-orbital $\chi_a(1)$

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1). \quad (1.25)$$

Este operador de intercambio es no local, puesto que no existe un potencial simple $K_b(x_i)$ definido univocamente en un punto x_1 . El resultado de operar sobre $\chi_a(x_i)$ con $K_b(x_i)$ depende del valor en todo el espacio, no sólo en x_1 .

Un determinante de Slater introduce efectos de intercambio, llamados así porque surgen del requerimiento de que $|\Psi|^2$ sea invariante ante el intercambio de coordenadas espaciales y de espín de cualesquiera dos electrones. En particular, un determinante de Slater incorpora la correlación de intercambio que, como puede demostrarse, significa que el movimiento de dos electrones con espines paralelos está correlacionado. Puesto que el movimiento de los electrones con espines opuestos no se correlaciona, es costumbre referirse a una función de onda de un determinante, como una función de onda no correlacionada.

Puesto que el operador de Fock depende de sus eigenfunciones, las ecuaciones Hartree-Fock (1.21) son no lineales y deben resolverse iterativamente. El procedimiento para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock es llamado el método del campo autoconsistente (SCF).

La idea básica del método SCF es hacer una suposición inicial de espín-orbitales, calcular el campo promedio v^{HF} y entonces resolver la ecuación de eigenvalores para obtener un nuevo conjunto de espín-orbitales. Usando este nuevo conjunto se obtiene un nuevo campo y se repite el procedimiento hasta alcanzar la autoconsistencia, por ejemplo, cuando la diferencia de energía entre el cálculo presente y el inmediato anterior es menor que un umbral prefijado, típicamente 10^{-8} .

Esto produce una función de onda $|\Psi_0\rangle$ con la forma de un determinante de Slater que es una aproximación a $|\Phi\rangle$ para el Hamiltoniano completo. Sin embargo, existe un Hamiltoniano llamado de Hartree-Fock que es un Hamiltoniano N-electrónico aproximado para el cual $|\Psi_0\rangle$ es una eigenfunción exacta

$$K_0 = \sum_{i=1}^N f(i), \quad (1.26)$$

donde $f(i)$ es el operador de Fock para el i-ésimo electrón.

1.4 Las ecuaciones para la energía.

La energía para el Hamiltoniano exacto, ecuación (1.3), que ahora se escribe como

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1}, \quad (1.27)$$

en donde

$$\sum_{i=1}^N h(i) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} v_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (1.28)$$

está dada por, ecuación (1.10)

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (1.10)$$

aquí $|\Psi_0\rangle$ es el determinante de Slater Hartree-Fock, ecuación (1.16).

En la ecuación (1.27), la primera suma del lado derecho es un operador monoeléctrico (O_1) y la segunda es un operador bielectrónico (O_2). Al resolver la ecuación (1.10) se generan las integrales monoeléctricas y bielectrónicas que se abreviarán respectivamente como

$$\int dx_1 x_1^* (x_1) h(r_1) x_j(x_1) = [i|h|j], \quad (1.29)$$

$$\int dx_1 dx_2 x_1^* (x_1) x_j(x_1) r_{12}^{-1} x_k^*(x_2) x_l(x_2) = [ij|kl], \quad (1.30)$$

para el caso general de un conjunto de $\{x_k\}$ espín-orbitales. Al evaluar el operador monoeléctrico de (1.27) se tiene

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_a^N [a|h|a], \quad (1.31)$$

y para el operador bielectrónico

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left([aa|bb] - [ab|ba] \right). \quad (1.32)$$

Por tanto, la energía del estado basal Hartree-Fock es

$$E_0 = \sum_a^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left([aa|bb] - [ab|ba] \right). \quad (1.33)$$

En la ecuación (1.32), $[aa|bb]$ resulta ser el elemento de matriz correspondiente al operador de Coulomb

$$\langle x_a | g_b | x_a \rangle = [aa|bb], \quad (1.34)$$

mientras que el término $[ab|ba]$ resulta ser el elemento de matriz para el operador de intercambio,

$$\langle \chi_a | \mathcal{K}_b | \chi_a \rangle = [ab|ba]. \quad (1.35)$$

Por otro lado, de la ecuación de eigenvalores del operador de Fock (1.20) se tiene que

$$c_a = \langle \chi_a | f | \chi_a \rangle, \quad (1.36)$$

con lo que la energía correspondiente al Hamiltoniano (1.26) es

$$E_0^0 = \sum_a^N c_a. \quad (1.37)$$

Al resolver

$$E_0^0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_0 | \Psi_0 \rangle, \quad (1.38)$$

para la forma explícita del operador de Fock se obtiene

$$\sum_a^N c_a = \sum_a^N [a|h|a] + \sum_a^N \sum_b^N \left([aa|bb] - [ab|ba] \right). \quad (1.39)$$

La diferencia entre las ecuaciones (1.39) y (1.33) puede racionalizarse si se considera al Hamiltoniano aproximado \mathcal{H}_0 como un Hamiltoniano no perturbado que resuelve

$$\mathcal{H}_0 | \Psi_0 \rangle = E_0^0 | \Psi_0 \rangle, \quad (1.40)$$

para el estado basal Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle$, en donde E_0^0 es la energía de orden cero no perturbada.

Ahora, considerando

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V, \quad (1.41)$$

y que la perturbación V es

$$V = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \quad (1.42)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N f(i) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i), \end{aligned}$$

se tiene que, al evaluar el valor esperado para el Hamiltoniano (1.41)

se obtiene

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \\
 &= \sum_a c_a + \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = E_0^0 + E_0^1,
 \end{aligned}
 \tag{1.43}$$

en donde la energía a primer orden

$$E_0^1 = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left([aa|bb] - [ab|ba] \right),
 \tag{1.44}$$

cancela el doble conteo de las repulsiones interelectrónicas en E_0^0 , y da (1.33).

El que la suma de energías orbitales cuente dos veces las interacciones electrón-electrón puede explicarse como sigue. La energía c_a incluye las interacciones de Coulomb y de intercambio entre un electrón en χ_a y los electrones en todos los demás espín-orbitales ocupados, en particular en χ_b . Pero c_b incluye las interacciones de Coulomb y de intercambio entre un electrón en χ_b y los electrones en todos los demás espín-orbitales ocupados, en particular en χ_a . Así, al sumar c_a y c_b se incluyen las interacciones electrón-electrón entre un electrón en χ_a y uno en χ_b dos veces. Esto explica la necesidad del factor 1/2 que multiplica la doble suma en la expresión (1.33). Finalmente podemos reescribir la ecuación (1.43) para la energía total (o de Hartree-Fock) como

$$E_0 = \sum_a^N c_a - \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left([aa|bb] - [ab|ba] \right).
 \tag{1.45}$$

1.5 La aproximación LCAO

Hasta ahora, se ha restringido el problema electrónico a resolver las N ecuaciones integrodiferenciales de Hartree-Fock (1.20). Para lo cual, como ya se mencionó, es necesario hacer la suposición de un conjunto inicial $\{\chi_a\}$ de espín-orbitales. Para esto, se debe especificar entonces la forma de los espín-orbitales, así como considerar si el sistema bajo estudio es de capa cerrada o abierta.

Los dos tipos de espín-orbitales generalmente considerados son

los restringidos y los no restringidos. Los espín-orbitales restringidos tienen el mismo orbital espacial $\psi_i(x)$, para las diferentes funciones de espín α y β , esto es

$$\left. \begin{aligned} x_{2i-1}(x) &= \psi_i(r)\alpha(\omega) \\ x_{2i}(x) &= \psi_i(r)\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K, \quad (1.46)$$

para un conjunto dado de K orbitales espaciales ortonormales $\{\psi_i | i=1, 2, \dots, K\}$, con lo que se forma un conjunto de 2K espín-orbitales. Mientras que los espín-orbitales no restringidos tienen distintos orbitales espaciales para las diferentes funciones de espín, es decir,

$$\left. \begin{aligned} x_{2i-1}(x) &= \psi_i^\alpha(r)\alpha(\omega) \\ x_{2i}(x) &= \psi_i^\beta(r)\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K, \quad (1.47)$$

para los dos conjuntos dados de K orbitales espaciales ortonormales $\{\psi_i^\alpha\}$ y $\{\psi_i^\beta\}$, respectivamente.

1.5.1 LCAO-Capa cerrada

En el caso de que el sistema sea de capa cerrada (necesariamente con un número par de electrones), se usan conjuntos de espín-orbitales restringidos, dando lugar al método Hartree-Fock restringido de capa cerrada. En este método, cada orbital espacial está ocupado por dos electrones, uno con espín arriba y otro con espín abajo (electrones apareados).

De tal manera, el estado basal Hartree-Fock restringido de capa cerrada se puede escribir como

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= |x_1 x_2 \dots x_{N-1} x_N\rangle \\ &= |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}\rangle \end{aligned} \quad (1.48)$$

donde se ha usado la notación

$$\begin{aligned} x_1(x) &= \psi_1(x) = \psi_1(r)\alpha(\omega) \\ x_2(x) &= \bar{\psi}_1(x) = \psi_1(r)\beta(\omega). \end{aligned} \quad (1.49)$$

Con esta forma explícita de los espín-orbitales, es posible integrar sobre las variables de espín para transformar las ecuaciones de Hartree-Fock (1.20), en espín-orbitales a ecuaciones espaciales de eigenvalores. Por ejemplo, para el electrón 1 la ecuación de Hartree-Fock espacial de capa cerrada es

$$f(1)\psi_j(1) = c_j\psi_j(1), \quad (1.50)$$

en donde el operador de Fock de capa cerrada tiene la forma

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} \left[2 J_a(1) - K_a(1) \right]. \quad (1.51)$$

Aquí, la suma es sobre los $N/2$ orbitales ψ_a ocupados ya que cada uno de ellos está ocupado doblemente, y los operadores de Coulomb y de intercambio de capa cerrada se definen como

$$J_a(1)\psi_1(1) = \int dr_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \psi_1(1) \quad (1.52)$$

$$K_a(1)\psi_1(1) = \left[\int dr_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_1(2) \right] \psi_a(1). \quad (1.53)$$

Otra diferencia entre (1.51) y su análoga en espín-orbitales es el factor de 2 en el operador de Coulomb.

Rooshaan mostró que el problema de resolver las $N/2 = K$ ecuaciones de Hartree-Fock (1.50), que tendría que resolverse numéricamente, puede convertirse en un problema de un conjunto de ecuaciones algebraicas que se resuelve mediante las técnicas matriciales comunes. Esto se logra al introducir un conjunto de K funciones base conocidas $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$, y expandir los orbitales moleculares desconocidos en una combinación lineal de estas funciones base (de donde se usa el nombre LCAO cuando se escoge que las funciones base sean los orbitales atómicos), esto es

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (1.54)$$

Con esta forma de los orbitales moleculares espaciales se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock integradas

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = c_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad (1.55)$$

en donde la matriz de traslape S , con elementos

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1), \quad (1.56)$$

y la matriz de Fock F , que tiene elementos

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1), \quad (1.57)$$

son ambas Hermitianas de dimensión $K \times K$.

Las ecuaciones (1.55), conocidas como las ecuaciones de Roothaan, en notación matricial son

$$FC = SC\epsilon. \quad (1.58)$$

Ahora, para resolver (1.58) es necesaria una expresión explícita para la matriz de Fock, para lo cual es necesario introducir el concepto de matriz densidad.

Para un sistema molecular de capa cerrada, descrito por una función de onda de un sólo determinante, con dos electrones en cada uno de los orbitales moleculares ψ_a ocupados, la densidad de carga en el punto r es

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(r)|^2, \quad (1.59)$$

que al sustituir la expansión de los orbitales moleculares (1.54) se transforma en

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(r) \psi_a(r) & (1.60) \\ &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_{\nu} C_{\nu a}^* \phi_{\nu}^*(r) \sum_{\mu} C_{\mu a} \phi_{\mu}(r) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}^*(r) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}^*(r), \end{aligned}$$

donde se define el elemento $\mu\nu$ de la matriz densidad por

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*. \quad (1.61)$$

La matriz de Fock (1.57) es la representación matricial del operador de Fock (1.51) en la base de los orbitales atómicos $\{\phi_{\mu}\}$, es decir,

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\
 &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \\
 &\quad \sum_a^{N/2} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) ,
 \end{aligned}
 \tag{1.62}$$

que con las definiciones

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) , \tag{1.63}$$

$$(\mu\nu|aa) = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) J_a(1) \phi_\nu(1) , \tag{1.64}$$

$$(\mu a|a\nu) = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) K_a(1) \phi_\nu(1) , \tag{1.65}$$

puede escribirse como

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) . \tag{1.66}$$

Además, considerando en (1.63) que

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} , \tag{1.67}$$

se pueden definir

$$T_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2\right] \phi_\nu(1) , \tag{1.68}$$

y

$$V_{\mu\nu}^{nuc1} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|}\right] \phi_\nu(1) , \tag{1.69}$$

con lo que

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nuc1} . \tag{1.70}$$

Ahora, al introducir la expansión (1.54) para los orbitales moleculares en los términos bielectrónicos de (1.66) (véanse las ecuaciones (1.52) y (1.53)), la matriz de Fock es

$$\begin{aligned}
F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (1.71) \\
&= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
&= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + G_{\mu\nu}
\end{aligned}$$

donde se ha usado la definición (1.61) para la matriz densidad, y donde se ha definido la parte bielectrónica de la matriz de Fock $G_{\mu\nu}$ como

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)]. \quad (1.72)$$

La expresión final para la matriz de Fock (1.71), contiene una parte monoeléctronica H^{core} , la cual está fija dado un conjunto base $\{\phi_\mu\}$, y una parte bielectrónica G que depende de la matriz densidad P y de un conjunto de integrales bielectrónicas

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2), \quad (1.73)$$

que debido a su gran número, su evaluación y manipulación es la principal dificultad en un cálculo Hartree-Fock.

Entonces, debido a que la matriz de Fock depende de la matriz densidad

$$F = F(P), \quad (1.74)$$

o equivalentemente, de los coeficientes de la expansión

$$F = F(C), \quad (1.75)$$

las ecuaciones de Roothaan son no lineales, es decir,

$$F(C)C = SCc \quad (1.76)$$

y deben resolverse iterativamente.

Por otro lado, la ecuación para la energía en el caso de una capa cerrada se obtiene al transformar la ecuación (1.33)

$$E_0 = \sum_a^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left([aa|bb] - [ab|ba] \right) \quad (1.77)$$

en términos de espín-orbitales, a la correspondiente en términos de orbitales espaciales. Considerando además que cada uno de estos orbitales espaciales está doblemente ocupado, tal y como se hizo para las ecuaciones de Hartree-Fock (1.50). Esta es,

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} (a|h|a) + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left(2 (aa|bb) - (ab|ba) \right). \quad (1.77a)$$

Aquí, los elementos de matriz son:

$$(a|h|a) = h_a = \int dr_1 \psi_a^*(r_1) h(1) \psi_a(r_1), \quad (1.78)$$

$$(aa|bb) = J_{ab} = \int dr_1 dr_2 |\psi_a(r_1)|^2 r_{12}^{-1} |\psi_b(r_2)|^2, \quad (1.79)$$

llamada integral de Coulomb, y

$$(ab|ba) = K_{ab} = \int dr_1 dr_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b(r_1) r_{12}^{-1} \psi_b^*(r_2) \psi_a(r_2), \quad (1.80)$$

llamada integral de intercambio. Con estas definiciones (1.77) se transforma en

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \left(2 J_{ab} - K_{ab} \right). \quad (1.81)$$

La transformación correspondiente a orbitales espaciales, de la ecuación para las energías orbitales (1.39) produce

$$c_a = f_{aa} = h_{aa} + \sum_b^{N/2} 2 J_{ab} - K_{ab}. \quad (1.82)$$

Con esta ecuación se puede escribir la energía como

$$E_0 = \sum_a^{N/2} (h_{aa} + f_{aa}) = \sum_a^{N/2} (h_{aa} + c_a). \quad (1.83)$$

Entonces, al sustituir la expansión (1.54) de los orbitales espaciales en esta última ecuación, se obtiene una fórmula para la energía que puede evaluarse fácilmente a partir de cantidades disponibles en cualquier etapa de la iteración SCF, esta es

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{\text{core}} + F_{\mu\nu}). \quad (1.84)$$

Al calcular E_0 con esta expresión, usando la misma matriz P que se usó para formar F , entonces E_0 será una cota superior a la energía verdadera en cualquier etapa de la iteración, y usualmente convergerá monótonamente desde un valor mayor a uno menor. Finalmente la energía

total se obtiene al sumar las repulsiones núcleo-núcleo

$$E_{\text{TOT}} = E_0 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (1.85)$$

siendo esta la cantidad de mayor interés ya que determina, al encontrar su valor mínimo, la geometría de equilibrio de la molécula en cuestión.

1.5.2 LCAO de capa abierta.

Para el caso en el que el sistema molecular sea de capa abierta (con un número par o impar de electrones), se pueden usar los dos tipos de espín-orbitales, restringidos y no restringidos, de donde se derivan los métodos Hartree-Fock restringido de capa abierta (OSRHF), y Hartree-Fock no restringido (UHF), respectivamente. En el formalismo restringido de capa abierta todos los electrones ocupan orbitales de capa cerrada, excepto aquellos que requieran ocupar explícitamente orbitales de capa abierta. En el formalismo no restringido, cada orbital se ocupa con un electrón de espín α o de espín β . Este último será el que se discutirá aquí, por lo que se usará la expresión (1.47) para los espín-orbitales.

En este caso, después de integrar sobre el espín, las ecuaciones espaciales análogas a (1.50) que definen los orbitales espaciales ψ_j^α y ψ_j^β son

$$f^{\alpha,\beta}(1)\psi_j^{\alpha,\beta}(1) = c_j^{\alpha,\beta}\psi_j^{\alpha,\beta}(1), \quad (1.86)$$

para el electrón 1. Donde el operador $f^\alpha(1)$

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1), \quad (1.87)$$

representa la energía cinética, la atracción nuclear y el potencial efectivo de un electrón de espín α . Las interacciones efectivas del electrón con espín α incluyen las interacciones de Coulomb y de intercambio con todos los demás electrones de espín α , más sólo la interacción de Coulomb con los electrones de espín β . Las sumas son

sobre los N^α orbitales ψ_a^α ocupados por los electrones de espín α y sobre los $N^\beta = N - N^\alpha$ orbitales ψ_a^β ocupados por los electrones de espín β , respectivamente.

La energía cinética y la atracción nuclear son independientes del espín, por lo que $h(1)$ es idéntico al operador correspondiente del caso restringido. La suma sobre los N^α orbitales ψ_a^α en (1.87) incluye formalmente la interacción de un electrón α consigo mismo. Sin embargo, puesto que

$$[J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)]\psi_a^\alpha(1) = 0, \quad (1.88)$$

la autointeracción queda eliminada. Correspondientemente, para los electrones de espín β se tiene

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{N^\beta} [J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1)] + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1). \quad (1.89)$$

En este caso no restringido, los operadores de Coulomb y de intercambio se definen de una manera análoga a los operadores restringidos, ecuaciones (1.52) y (1.53), esto es,

$$J_a^{\alpha,\beta}(1) = \int dr_2 (\psi_a^{\alpha,\beta}(2))^* r_{12}^{-1} (\psi_a^{\alpha,\beta}(2)), \quad (1.90)$$

$$K_a^{\alpha,\beta}(1) (\psi_i^{\alpha,\beta}(1)) = \left[\int dr_2 (\psi_a^{\alpha,\beta}(2))^* r_{12}^{-1} (\psi_i^{\alpha,\beta}(2)) \right] (\psi_a^{\alpha,\beta}(1)). \quad (1.91)$$

De las definiciones (1.87) y (1.89) para los operadores de Fock $f^{\alpha,\beta}$, es claro que las ecuaciones de eigenvalores integrodiferenciales (1.86) están acopladas. Esto es, f^α depende los orbitales ocupados β , ψ_a^β , a través de J_a^β , y f^β depende de los orbitales ocupados α , ψ_a^α , a través de J_a^α . Por lo anterior, estas ecuaciones deben resolverse por un proceso iterativo simultáneo.

Ahora, para formular el problema en forma matricial, como se hizo en el caso restringido (ecuación 1.55), se introduce un conjunto de funciones base $\{\phi_\mu | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ y se expande a los orbitales moleculares no restringidos en esta base,

$$\psi_i^{\alpha,\beta} = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^{\alpha,\beta} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (1.92)$$

Las dos ecuaciones (1.86) garantizan que los conjuntos de eigenfunciones $\{\psi_1^\alpha\}$ y $\{\psi_1^\beta\}$ forman individualmente conjuntos ortonormales. Sin embargo, no existe ninguna razón para que un miembro del conjunto $\{\psi_1^\alpha\}$ sea ortogonal a un miembro del conjunto $\{\psi_1^\beta\}$. Así, aún cuando los dos conjuntos de orbitales espaciales traslapen entre sí, el conjunto de los $2K$ espín-orbitales $\{\chi_1\}$ formará un conjunto ortonormal, ya sea por ortogonalidad espacial (sería el caso $\alpha\alpha$ y el $\beta\beta$) o por ortogonalidad de espín (el caso $\alpha\beta$).

Entonces, con la forma (1.92) para los orbitales ψ_j^α , la forma integrada de las ecuaciones α de Hartree-Fock (1.86) es

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}^{\alpha} c_{\nu}^{\alpha} = c_j^{\alpha} \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu}^{\alpha}, \quad j = 1, 2, \dots, K, \quad (1.93)$$

donde S es la matriz de traslape, ecuación (1.56), y F^{α} es la representación matricial de f^{α} en la base $\{\phi_{\mu}\}$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \int d\tau_1 \phi_{\mu}^*(1) f^{\alpha}(1) \phi_{\nu}(1). \quad (1.94)$$

Para los orbitales β se obtienen resultados equivalentes. En notación matricial se tiene que

$$F^{\alpha, \beta} c^{\alpha, \beta} = S c^{\alpha, \beta} \epsilon^{\alpha, \beta}. \quad (1.95)$$

Estas son las llamadas ecuaciones de Pople-Nesbet.

Ahora, es necesario definir las matrices densidad para el caso no restringido, para obtener las expresiones explícitas de las matrices de Fock. Si se tienen N^{α} electrones de espín α , y N^{β} electrones de espín β , las densidades de carga por espín son

$$\rho^{\alpha, \beta}(r) = \sum_{\alpha}^{N^{\alpha, \beta}} |\psi_{\alpha}^{\alpha, \beta}(r)|^2, \quad (1.96)$$

con lo que la densidad de carga total en el punto r es

$$\rho^T(r) = \rho^{\alpha}(r) + \rho^{\beta}(r). \quad (1.97)$$

Al introducir las expansiones de los espín-orbitales (1.92) en (1.96) para las densidades de carga α y β se obtiene

$$\rho^{\alpha, \beta}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha, \beta} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}), \quad (1.98)$$

donde la matriz densidad P^{α} para los electrones α , y la matriz densidad P^{β} para los electrones β se definen por

$$P_{\mu\nu}^{\alpha, \beta} = \sum_a^{n^{\alpha, \beta}} C_{\mu a}^{\alpha, \beta} (C_{\nu a}^{\alpha, \beta})^*, \quad (1.99)$$

y la matriz densidad total es

$$P^T = P^{\alpha} + P^{\beta}. \quad (1.100)$$

Así, las expresiones para los elementos de las matrices F^{α} y F^{β} en la base (ϕ_{μ}) son

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha, \beta} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) F^{\alpha, \beta}(1) \phi_{\nu}(1) \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{n^{\alpha, \beta}} [(\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\alpha, \beta} \psi_a^{\alpha, \beta}) - (\phi_{\mu} \psi_a^{\alpha, \beta} | \psi_a^{\alpha, \beta} \phi_{\nu})] \\ &\quad + \sum_a^{n^{\beta, \alpha}} (\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\beta, \alpha} \psi_a^{\beta, \alpha}), \end{aligned} \quad (1.101)$$

donde $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ está dado por (1.63) y se han definido las integrales siguientes

$$(\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\alpha} \psi_a^{\alpha}) = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) J_a^{\alpha}(1) \phi_{\nu}(1), \quad (1.102)$$

$$(\phi_{\mu} \psi_a^{\alpha} | \psi_a^{\alpha} \phi_{\nu}) = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) K_a^{\alpha}(1) \phi_{\nu}(1), \quad (1.103)$$

y las análogas para los orbitales β . Ahora, al introducir las expansiones (1.92) en las ecuaciones (1.101), estas últimas se transforman en

$$F_{\mu\nu}^{\alpha, \beta} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left[P_{\lambda\sigma}^T(\mu\nu|\sigma\lambda) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha, \beta}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]. \quad (1.104)$$

Al comparar estas expresiones con la ecuación (1.71) para el caso

restringido, el término de coulomb es idéntico y depende de la matriz densidad total. La diferencia es que aquí se tienen representaciones separadas para las matrices densidad α y β , en lugar de

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = P_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^T, \quad (1.105)$$

como en el caso de capa cerrada.

Por otro lado, la ecuación para la energía en el caso de capa abierta no restringido, se obtiene de manera similar a la ecuación (1.81) para el caso de capa cerrada, esta es

$$E_0 = \sum_a^N h_{aa}^{\alpha} + \sum_a^N h_{aa}^{\beta} + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) \quad (1.106)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^N \sum_b^N J_{ab}^{\alpha\beta},$$

donde los elementos de matriz

$$h_{aa}^{\alpha,\beta} = (\psi_a^{\alpha,\beta} | h | \psi_a^{\alpha,\beta}), \quad (1.107)$$

son el valor esperado de la energía cinética y la atracción nuclear de un electrón en uno de los orbitales ψ_a^{α} o ψ_a^{β} ,

$$J_{ab}^{\alpha\beta} = J_{ba}^{\beta\alpha} = (\psi_a^{\alpha} | J_b^{\beta} | \psi_a^{\alpha}) = (\psi_b^{\beta} | J_a^{\alpha} | \psi_b^{\beta}) = (\psi_a^{\alpha} \psi_a^{\alpha} | \psi_b^{\beta} \psi_b^{\beta}) \quad (1.108)$$

es la interacción de coulomb de un electrón en ψ_a^{α} con uno en ψ_b^{β} ,

$$J_{ab}^{\alpha\alpha,\beta\beta} = (\psi_a^{\alpha,\beta} | J_b^{\alpha,\beta} | \psi_a^{\alpha,\beta}) = (\psi_b^{\alpha,\beta} | J_a^{\alpha,\beta} | \psi_b^{\alpha,\beta}) \quad (1.109)$$

$$= (\psi_a^{\alpha,\beta} \psi_a^{\alpha,\beta} | \psi_b^{\alpha,\beta} \psi_b^{\alpha,\beta})$$

son las interacciones de coulomb entre electrones del mismo espín, y

$$K_{ab}^{\alpha\alpha,\beta\beta} = (\psi_a^{\alpha,\beta} | K_b^{\alpha,\beta} | \psi_a^{\alpha,\beta}) = (\psi_b^{\alpha,\beta} | K_a^{\alpha,\beta} | \psi_b^{\alpha,\beta}) \quad (1.110)$$

$$= (\psi_a^{\alpha,\beta} \psi_b^{\alpha,\beta} | \psi_b^{\alpha,\beta} \psi_a^{\alpha,\beta})$$

son las interacciones de intercambio entre electrones de espines

paralelos. Las sumas con el límite superior N^α son sobre todos los orbitales ocupados ψ_a^α o ψ_b^β . La misma convención es válida para los orbitales ocupados con espín β . El factor de 1/2 en el tercero y cuarto términos elimina el conteo doble en las sumas.

La autointeracción desaparece puesto que $J_{a..a}^{\alpha\alpha} - K_{a..a}^{\alpha\alpha} = J_{a..a}^{\beta\beta} - K_{a..a}^{\beta\beta} = 0$. Así, al usar la expansión en el conjunto base, ecuaciones (1.92), la energía electrónica (1.106) se transforma en

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} [P_{\nu\mu}^T H_{\nu\mu}^{core} + P_{\nu\mu}^{\alpha} F_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\nu\mu}^{\beta} F_{\mu\nu}^{\beta}], \quad (1.111)$$

que es la contrapartida de la ecuación (1.84) para el caso de orbitales restringidos.

1.5.3 RHF versus UHF.

Los dos aspectos sobresalientes en relación al uso de espín-orbitales restringidos y no restringidos son, primero, el problema de la energía de disociación RHF y por otro lado, la contaminación por componentes de multiplicidad mayor en la función de onda UHF.

Para ilustrar esto, se usa como ejemplo la molécula de hidrógeno en la que el estado basal es un singulete de capa cerrada, y cuando la longitud de enlace es muy grande se tiene a cada hidrógeno con un electrón desapareado en un estado doblete. Además se considera que el tamaño de la base utilizada, el número de espín-orbitales, es el necesario para tener una función de onda que describa adecuadamente al sistema.

Entonces, a longitudes de enlace normales las energías RHF y UHF son prácticamente las mismas, por lo que es innecesario usar orbitales espaciales diferentes para los dos electrones en la molécula. Sin embargo, a longitudes de enlace más grandes cada hidrógeno tiene efectivamente un electrón en su entorno, por lo que la descripción espacial de cada uno de ellos debería ser diferente. Así, se encuentra que para el estado basal de una molécula como H_2 , se pueden definir funciones de onda no restringidas que tienen el comportamiento esperado cualitativamente correcto para el proceso de disociación, que no se obtiene con el modelo RHF.

Sin embargo, la función de onda no restringida no es eigenfunción del operador de espín total S^2 . Entonces el determinante no restringido para H_2 no es un singulete puro, sino que está contaminado por las componentes de mayor multiplicidad, es decir, tripletes, quintupletes, etc. Esta contaminación es mayor a longitudes de enlace grandes. Así, aunque la energía de disociación correcta se obtiene usando una función de onda no restringida, ésta no es lo suficientemente correcta para usarse como punto de partida para cálculos más refinados tales como los de interacción de configuraciones o de perturbaciones.

1.6 Las bases.

Para que el problema molecular tenga una solución práctica se debe proporcionar algún conjunto de funciones base $(\phi_{\mu}(r) | \mu = 1, 2, \dots, K)$, para expandir los orbitales moleculares, ecuación (1.54).

En las versiones cualitativas simples de la teoría orbital molecular, se usan los orbitales atómicos de los átomos constituyentes como funciones base. A tales tratamientos se les refiere como teorías de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO). Sin embargo, el tratamiento matemático es más general y puede usarse cualquier conjunto de funciones definidas apropiadamente.

Para proporcionar un conjunto base que esté bien definido para cualquier configuración nuclear y que por tanto sea útil para un modelo teórico, es conveniente definir un conjunto particular de funciones base asociado a cada núcleo, dependiendo sólo de la carga de ese núcleo. Tales funciones pueden tener las propiedades de simetría de los orbitales atómicos y pueden clasificarse por los tipos s, p, d, f, ..., de acuerdo a sus propiedades angulares.

Los dos tipos de funciones base más ampliamente utilizados son los orbitales atómicos tipo Slater (STO) y las funciones atómicas tipo gaussiano (GTO). Los orbitales STO tienen partes radiales exponenciales y se etiquetan como los orbitales atómicos hidrogenoides, 1s, 2s, 2p_x, ... La forma normalizada de éstos es

$$\phi_{1s} = (\zeta_1^3 / \pi)^{1/2} \exp(-\zeta_1 r), \quad (1.112)$$

$$\phi_{2s} = (\zeta_2^5 / 96\pi)^{1/2} \exp(-\zeta_2 r / 2),$$

$$\phi_{2p_x} = (\zeta_2^5 / 32\pi)^{1/2} x \exp(-\zeta_2 r / 2),$$

donde ζ_1 y ζ_2 son constantes que determinan el tamaño de los orbitales. Los STOs proporcionan representaciones razonables para los orbitales atómicos con los valores estándar de ζ recomendados por Slater. Sin embargo, no son adecuados para el trabajo numérico en problemas moleculares y su uso se ha limitado en los cálculos prácticos de sistemas con más de un núcleo.

Por otro lado, los GTOs son potencias de x , y , z , multiplicados por la $\exp(-\alpha r^2)$, siendo α la constante que determina el tamaño o extensión radial de la función. La forma normalizada de las primeras diez funciones es

$$g_u(\alpha, r) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\alpha r^2), \quad (1.113)$$

$$g_{x,y,z}(\alpha, r) = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4} x,y,z \exp(-\alpha r^2),$$

$$g_{xx,yy,zz}(\alpha, r) = (2048\alpha^7/9\pi^3) x^2, y^2, z^2 \exp(-\alpha r^2),$$

$$g_{xy, xz, yz}(\alpha, r) = (2048\alpha^7/\pi^3) xy, xz, yz \exp(-\alpha r^2).$$

Las funciones gaussianas g_u , g_x , g_y y g_z tienen las simetrías angulares de los orbitales atómicos s , p_x , p_y y p_z , respectivamente. Las últimas seis funciones de segundo orden no tienen todas la simetría angular de los orbitales atómicos, sin embargo, pueden combinarse para dar un conjunto de las cinco funciones atómicas tipo d . Estas son, g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} y las otras dos funciones

$$g_{3zz-rr} = 1/2 (2g_{zz} - g_{xx} - g_{yy}), \quad (1.114)$$

$$g_{xx-yy} = (3/4)^{1/2} (g_{xx} - g_{yy}).$$

Una sexta combinación lineal produce una función tipo s ,

$$g_{rr} = 5^{-1/2} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}). \quad (1.115)$$

De manera similar, las diez funciones gaussianas de tercer orden pueden combinarse para formar un conjunto de siete funciones atómicas tipo f y un conjunto adicional de tres funciones p .

Las funciones tipo gaussiano fueron introducidas por Boys en los cálculos de orbitales moleculares. Estas son menos satisfactorias para representar orbitales atómicos, principalmente porque no tienen pendiente finita en el origen y decaen mucho más rápidamente que las Slater a r grande. Sin embargo, tienen la importante ventaja de que las integrales en donde se involucran, ecuación (1.73) por ejemplo, pueden evaluarse analíticamente sin recurrir a la integración numérica, disminuyendo así el tiempo de cómputo.

También, como se necesita un número mayor de gaussianas que de

orbitales de Slater para representar a los orbitales moleculares satisfactoriamente, los problemas ocasionados por el gran número de funciones, se resuelven parcialmente con la introducción de las funciones gaussianas contraídas, generando así, una tercera posibilidad de conjunto base. Por ejemplo, una función tipo s , ϕ_μ , puede expandirse en términos de funciones gaussianas tipo s ,

$$\phi_\mu = \sum_s d_{\mu s} g_s. \quad (1.116)$$

Aquí, los coeficientes $d_{\mu s}$ están fijados. Las funciones base de este tipo son llamadas funciones gaussianas contraídas y las g_s individuales son llamadas las gaussianas primitivas.

1.7 La correlación electrónica.

Hasta aquí se ha mostrado un bosquejo sucinto del método HF-SCF para resolver el problema electrónico molecular. Las energías calculadas por este método proporcionan, en la mayoría de los casos, más del 99% del eigenvalor \mathcal{E}_0 del Hamiltoniano exacto no relativista del sistema. Sin embargo, para la determinación de las propiedades fisicoquímicas moleculares, las cantidades de interés son las diferencias de energía entre los distintos estados, o configuraciones geométricas que el sistema puede adoptar y no las energías absolutas. Por ejemplo, la energía HF para la molécula de nitrógeno es $E_0 = -108.99$ u.a., es decir, el 99.5% de la energía total no relativista $\mathcal{E}_0 = -109.54$ u.a. Para un átomo de nitrógeno $\mathcal{E}_0 = -54.59$ u.a. y $E_0 = -54.40$ u.a. Así, la energía de enlace HF es -0.19 u.a. para N_2 , mientras que el valor experimental es -0.36 u.a. Entonces, mientras que el error en la energía total es sólo del 0.5%, el error en la energía de enlace es del 48%, fatal desde el punto de vista fisicoquímico. Por lo anterior, es imperativo determinar más precisamente las energías moleculares absolutas.

La energía de correlación E_{corr} se define como la diferencia entre la energía no relativista exacta del sistema \mathcal{E}_0 y la energía Hartree-Fock E_0 , obtenida en el límite cuando el conjunto de funciones base se aproxima a la completitud.

$$E_{\text{corr}} = G_0 - E_0. \quad (1.117)$$

Debido a que la energía Hartree-Fock es un límite superior de la energía exacta, por el principio variacional, la energía de correlación es negativa.

El origen de la energía de correlación se encuentra en el uso del modelo de partículas independientes, el cual forma la base de la aproximación Hartree-Fock. El escribir la función de onda total como un producto de espín-orbitales (determinante de Slater), es equivalente a considerar que el movimiento de un electrón específico es independiente de las posiciones instantáneas de los otros electrones (\mathcal{H} no depende del tiempo), lo cual realmente es erróneo. Se dice entonces que el movimiento electrónico no está correlacionado en la aproximación HF. Es decir, un electrón sólo interactúa con el campo promedio de los otros electrones. Energéticamente esto está expresado por la forma del operador de Coulomb en el operador de Fock, ecuación (1.20).

Debido a que la función de onda determinantal obedece el principio de exclusión de Pauli, como ya se mencionó en la sección 1.2, esto contribuye con una parte de la correlación electrónica. La probabilidad de encontrar electrones con el mismo espín en la misma región del espacio, es muy pequeña cuando se considera la función de onda Hartree-Fock. Esta correlación se expresa a través de la presencia de las integrales de intercambio en la ecuación para la energía. A veces se hace referencia a un agujero de Fermi alrededor de cada electrón, indicando una región en la que la probabilidad de encontrar otro electrón con el mismo espín es pequeña, llamando así a esta correlación, la correlación de Fermi.

Entonces, para determinar la energía de correlación definida antes, deben considerarse las interacciones electrostáticas instantáneas entre los electrones. Como los electrones se repelen entre sí, tienden a apartarse unos de otros y se habla entonces de un agujero de Coulomb que rodea a cada electrón, donde la probabilidad de encontrar a otro interactuando electrostáticamente es muy pequeña. La energía de correlación de Coulomb de electrones con espines opuestos es la parte más importante de la energía de correlación, ecuación (1.117). Esta no se encuentra en el modelo HF puesto que sólo se usa

un potencial promedio en el cual se mueve cada electrón.

1.8 Los Pseudopotenciales [62,63].

Antes de mejorar las funciones de onda y energías HF, es conveniente mencionar otra aproximación utilizada para simplificar el problema electrónico molecular. Esta es la de los llamados pseudopotenciales atómicos, utilizados para simular los efectos debidos a los electrones del carozo atómico. Esta aproximación está basada en el hecho bien conocido de que las propiedades fisicoquímicas atómicas y moleculares son debidas principalmente a los electrones de valencia. Se propone entonces, deshacerse de los N_c electrones del carozo para cada átomo y reemplazar los efectos producidos por ellos sobre los N_v electrones de valencia, por un potencial efectivo o pseudopotencial. Esto se hace de tal manera que el operador empleado para describir al sistema, reproduzca con gran precisión los resultados de un buen cálculo HF con todos los electrones (esto es, las diferencias de energía entre los estados atómicos, los radios promedio, las energías orbitales).

De la gran variedad de métodos existentes para alcanzar este objetivo, se describirá brevemente el de Durand y Barthelat [63], que es la aproximación empleada en este trabajo.

En este método, los pseudopotenciales se determinan a partir de un cálculo HF con todos los electrones para cada átomo, siendo por tanto no empírico. Sean N , N_v y N_c el número total de electrones, el número de electrones de valencia y el número de electrones del carozo, respectivamente. Así, el Hamiltoniano atómico se puede escribir como

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i \in c}^{N_c} h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i, j \in c}^{N_c} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i \in v}^{N_v} h(i) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i, j \in v}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i \in c}^{N_c} \sum_{j \in v}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}},
 \end{aligned} \tag{1.118}$$

donde

$$h(i) = -\frac{1}{2} v_1^2 - \frac{Z}{r_1}, \quad (1.119)$$

siendo Z la carga nuclear del átomo, y r_1 la distancia entre el núcleo y el i -ésimo electrón.

Los tres últimos términos en la ecuación (1.118), que corresponderían a un Hamiltoniano de valencia, pueden escribirse con la forma de un pseudohamiltoniano para los electrones de valencia como

$$H_v^{ps} = \sum_{i \in v} h_v^{ps}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i, j \in v} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.120)$$

donde

$$h_v^{ps} = -\frac{1}{2} v_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_{j \in c} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.121)$$

depende de los electrones del carozo y es el pseudohamiltoniano para los electrones de valencia.

El último término en el pseudohamiltoniano que contiene la energía cinética y la atracción nuclear, proporciona el efecto de apantallamiento del núcleo por los N_c electrones del carozo y es de donde la forma general (1.120) recibe el nombre de pseudohamiltoniano. Nótese que hasta aquí no se ha hecho ninguna aproximación y sólo se ha reescrito una parte de la ecuación (1.118).

El propósito de esta aproximación, consiste en reemplazar este término por un operador que no dependa de las coordenadas de los electrones del carozo.

Esto se puede hacer a nivel del operador monoeléctrico de Fock, (1.20), para el caso atómico, que se puede escribir como

$$F_1 = -\frac{1}{2} v_1^2 - \frac{Z}{r_1} + V_c[\phi_c](i) + V_v[\phi_v](i), \quad (1.122)$$

donde $V_c[\phi_c](i)$ y $V_v[\phi_v](i)$ son los potenciales efectivos del carozo y de valencia, respectivamente. Así, equivalentemente a la escritura de (1.120) a partir de (1.118), ahora se define el pseudooperador de Fock para los electrones de valencia como

$$F_1^{ps} = -\frac{1}{2} v_1^2 - \frac{Z_{eff}}{r_1} - V_v[\phi_v](i) + W^{ps}(i). \quad (1.123)$$

Aquí Z_{eff} es la carga nuclear efectiva para los $N_v - 1$ electrones de valencia, $W_i^{\text{ps}}(i)$ incluye el término Z_c/r_i (Z_c es la carga del carozo) que garantiza el apantallamiento de la carga nuclear por los electrones del carozo.

La calidad que se demanda a un cálculo con pseudopotenciales es la de reproducir correctamente el espectro monoeléctrico en la gama correspondiente a los orbitales de valencia y la de traducir fielmente las interacciones entre los electrones de valencia de átomos diferentes, las cuales son las responsables de la formación o no de los enlaces químicos. Estas dos exigencias se expresan a través de la condición

$$F_i^{\text{ps}} \phi_v = \epsilon_v \phi_v, \quad (1.124)$$

en donde ϵ_v es la energía orbital de un cálculo con todos los electrones relacionada con el orbital verdadero de valencia, ψ_v , y ϕ_v es el pseudoorbital de valencia.

Es claro que ahora sólo resta definir el pseudoorbital de valencia ϕ_v , que es de donde surgen las diferencias entre los distintos métodos para la obtención de pseudopotenciales. Con el fin de reproducir de manera confiable las propiedades moleculares, el pseudoorbital ϕ_v debe ser prácticamente idéntico al orbital verdadero ψ_v en la región de valencia. Ante el problema de definir esta región, Durand y Barthelat la determinaron como extendiéndose más allá del radio del carozo R_c que corresponde al punto de intersección entre el orbital del carozo de la capa inmediatamente abajo y el orbital de valencia verdadero ψ_v . Es decir, para $r \geq R_c$, $\phi_v(r) = \psi_v$ y para $r < R_c$, la forma de ϕ_v es arbitraria. Se escoge que entre el origen y R_c , ϕ_v crezca de manera monótona y que tenga una forma polinomial alrededor del origen, cuyos coeficientes se fijan por las condiciones de continuidad de ϕ_v y sus derivadas en $r = R_c$.

Finalmente, la forma analítica del pseudopotencial semilocal es

$$W_i^{\text{ps}}(i) = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} W_l^{\text{ps}}(r_i) \hat{P}_l(\theta_i, \phi_i), \quad (1.125)$$

en donde \hat{P}_l es el proyector sobre los armónicos esféricos de orden l , y

$$W_1^{ps}(r_1) = \sum_{k=1}^n C_k r_1^{N_k} \exp(-\alpha_k r_1^2) . \quad (1.126)$$

Este desarrollo en gaussianas, al igual que los conjuntos de las funciones base, tienen la ventaja de simplificar los cálculos de los elementos de matriz y de describir correctamente el comportamiento rápidamente decreciente del pseudopotencial al alejarse del núcleo.

Así, una vez conocidos el orbital de valencia verdadero ψ_v y su energía ϵ_v , se aplica la técnica de mínimos cuadrados para verificar (1.124). Los pseudopotenciales así obtenidos reproducen fielmente, para la mayoría de los átomos, el espectro de las energías orbitales de un buen cálculo HF con todos los electrones.

También es necesario decir que existen casos en los cuales es muy difícil definir donde empieza la región de valencia y por ende, hasta dónde es necesario reproducir con exactitud un orbital de valencia para ajustarle un pseudopotencial. Cuando esto ocurre, generalmente se decide por considerar la capa electrónica inmediatamente inferior como perteneciendo también a la de valencia. Claro que esto va precisamente en la dirección contraria de lo que se busca, pero el incluir 2, 8 ó 10 electrones más en el cálculo explícito puede producir (en estos casos difíciles) resultados cuantitativamente mucho mejores que si estos electrones extra se omiten.

1.9 La interacción de configuraciones.(IC)

La aproximación de interacción de configuraciones es uno de los métodos más ampliamente utilizados para determinar la energía de correlación (otro método es el de la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos, que se verá más adelante). Esta tiene la característica de ser simple conceptualmente, pero es computacionalmente laboriosa. La idea básica en esta aproximación es diagonalizar el Hamiltoniano N-electrónico en una base de funciones N-electrónicas (es decir, de determinantes de Slater). Esto es, se representa a la función de onda exacta como una combinación lineal de funciones de prueba N-electrónicas y se usa el método variacional lineal.

Por simplicidad, se considera que la molécula de interés tiene un

número par de electrones y que está representada adecuadamente en una primera aproximación por un determinante HF restringido de capa cerrada $|\Psi_0\rangle$, ecuación (1.47). Se supone además que se han resuelto las ecuaciones de Roothaan (1.57) en un conjunto finito de K funciones base (ecuación (1.53)) donde los N (número de electrones) espín-orbitales de más baja energía, de los $2K$ espín-orbitales totales obtenidos, forman el determinante $|\Psi_0\rangle$, como se vió en la sección 1.5.

Para formar la base de funciones N -electrónicas sobre la cual se pueda representar a la función de onda exacta, $|\Phi\rangle$, es necesario darse cuenta que $|\Psi_0\rangle$ es sólo uno de los muchos determinantes que podrían formarse a partir de los $2K > N$ espín-orbitales. El número de combinaciones de $2K$ objetos tomando N a la vez es el coeficiente binomial

$$\binom{2K}{N} = \frac{2K!}{N!(2K-N)!} \quad (1.127)$$

Este es el mismo número de determinantes que se pueden formar a partir de N electrones y $2K$ espín-orbitales; el estado basal Hartree-Fock es sólo uno de ellos.

La manera de describir estos determinantes es considerar al estado basal HF $|\Psi_0\rangle$ como estado de referencia y clasificar a los otros determinantes por sus diferencias con respecto al estado de referencia. Es decir, estableciendo qué espín-orbitales ocupados del conjunto (χ_a) se reemplazan por cuáles desocupados del conjunto (χ_r). Estos determinantes pueden tomarse como representaciones aproximadas de los estados excitados del sistema o pueden utilizarse en combinaciones lineales con $|\Psi_0\rangle$, para dar una descripción más exacta del estado basal o de cualquier estado excitado del sistema.

Un determinante simplemente excitado es uno en el cual, un electrón que ocupaba el espín-orbital χ_a en el estado basal HF, se ha promovido al espín-orbital virtual χ_r ,

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_r\chi_b\dots\chi_N\rangle \quad (1.128)$$

En un determinante doblemente excitado, dos electrones han sido excitados de χ_a y χ_b a χ_r y χ_s , respectivamente

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_r\chi_s\dots\chi_N\rangle \quad (1.129)$$

Así, todos los $\binom{2K}{N}$ determinantes pueden clasificarse como, o el

estado basal HF, o como estados simplemente, doblemente, triplemente, ..., n-veces excitados. Mientras que los determinantes excitados, pueden o no ser representaciones exactas de los estados excitados del sistema, siempre son importantes como funciones base N-electrónicas para la expansión de los estados N-electrónicos exactos del sistema.

Si $|\Psi_0\rangle$ es una aproximación razonable a $|\Phi_0\rangle$ el estado base del sistema, entonces, se sabe a partir del principio variacional que una mejor aproximación es

$$\begin{aligned}
 |\Phi_0\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\
 & + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c < d \\ r < s < t < u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots
 \end{aligned} \tag{1.130}$$

La función de onda exacta para cualquier estado $|\Phi\rangle$ del sistema puede expresarse de esta manera, las restricciones en los índices de las sumas, (es decir, $a < b$, $r < s$, etc.) aseguran que cada determinante excitado esté incluido una sola vez en la suma. Esta es la forma de la función de onda IC completa. Ahora, si la base fuese completa (de dimensión infinita numerable), se obtendrían energías exactas no relativistas para el estado basal y todos los estados excitados del sistema; en principio, la IC proporciona una solución exacta al problema de muchos electrones. Sin embargo, en la práctica sólo se puede manejar un conjunto finito de funciones prueba N-electrónicas; consecuentemente, la IC sólo proporciona límites superiores a las energías exactas.

Para determinar cuantas n-excitaciones múltiples habrá, considérese que de los $2K$ espín-orbitales que se tienen, N están ocupados en $|\Psi_0\rangle$ y $2K - N$ están desocupados. Entonces, podemos elegir n espín-orbitales de los ocupados en $|\Psi_0\rangle$ en $\binom{N}{n}$ maneras. Similarmente, se pueden elegir n orbitales de los $2K - N$ orbitales virtuales en $\binom{2K-N}{n}$ maneras. Así, el número total de determinantes n-excitados es $\binom{N}{n} \binom{2K-N}{n}$. De aquí vemos que, aún para moléculas pequeñas y conjuntos base unielectrónicos de tamaño moderado, el número de determinantes n-excitados es extremadamente grande. Por ejemplo, para una pequeña molécula de 10 electrones y 50 orbitales espaciales, el número total de configuraciones es del orden de 10^{12} .

Dada la función de prueba (1.130), el método variacional lineal

permite encontrar las energías correspondientes. Primero, se forma la representación matricial del Hamiltoniano en la base de las funciones N-electrónicas (1.130), y después se encuentran los eigenvalores de esta matriz. Esta es llamada la matriz de IC completa y el método se refiere como IC completo. El eigenvalor más bajo será un límite superior a la energía del estado basal del sistema. Los eigenvalores más altos serán límites superiores a los estados excitados del sistema. La diferencia de energía entre el eigenvalor más bajo (E_0) y la energía Hartree-Fock (E_0) obtenida con la misma base unielectrónica es llamada la energía de correlación del conjunto base. Conforme el conjunto base se aproxima a la completez, la energía de correlación del conjunto base se aproxima a la energía de correlación exacta. La energía de correlación del conjunto base obtenida al realizar una IC completa, es exacta dentro del subespacio barrido por la base unielectrónica. Esta constituye una referencia con la cual se debería juzgar a todas las otras aproximaciones al cálculo de la energía de correlación, con el mismo conjunto base. La IC completa es lo mejor que se puede hacer para un conjunto base unielectrónico dado, pero ya se vió porqué resulta computacionalmente tan problemático. En la práctica, la aproximación más popular es la IC con excitaciones simples y dobles (SDCI), es decir, se toma la expansión de IC para la función de onda sólo hasta las excitaciones dobles. El SDCI es variacional y para moléculas pequeñas da la mayor fracción de la energía de correlación.

Ahora, para examinar la estructura de la matriz de IC es conveniente reescribir la expansión (1.130) de forma simbólica

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_s|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + c_Q|Q\rangle + \dots, \quad (1.131)$$

donde $|S\rangle$ representa los términos que involucran excitaciones simples, $|D\rangle$ dobles y así sucesivamente. Usando esta notación, la matriz de IC completa es

$$\begin{array}{c}
 |\Psi_0\rangle \\
 |S\rangle \\
 |D\rangle \\
 |T\rangle \\
 |Q\rangle \\
 \vdots
 \end{array}
 \left[
 \begin{array}{ccccc}
 \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle & 0 & \langle\Psi_0|\mathcal{H}|D\rangle & 0 & 0 & \dots \\
 \langle S|\mathcal{H}|S\rangle & \langle S|\mathcal{H}|D\rangle & \langle S|\mathcal{H}|T\rangle & 0 & 0 & \dots \\
 \langle D|\mathcal{H}|D\rangle & \langle D|\mathcal{H}|T\rangle & \langle D|\mathcal{H}|Q\rangle & 0 & 0 & \dots \\
 \langle T|\mathcal{H}|T\rangle & \langle T|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \langle Q|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots
 \end{array}
 \right] \quad (1.132)$$

donde

$$\begin{aligned}
 \langle S|\mathcal{H}|T\rangle &\leftrightarrow \langle\Psi_a^r|\mathcal{H}|\Psi_{cde}^{lur}\rangle \\
 \langle D|\mathcal{H}|D\rangle &\leftrightarrow \langle\Psi_{ab}^r|\mathcal{H}|\Psi_{cd}^{lu}\rangle .
 \end{aligned}$$

La matriz es Hermitiana y sólo se muestra el triángulo superior. A ésta se le pueden hacer las siguientes observaciones:

1. No existe acoplamiento entre el estado basal HF y las excitaciones simples (es decir, $\langle\Psi_0|\mathcal{H}|S\rangle = 0$). Esto es una consecuencia del teorema de Brillouin, el cual establece que todos los elementos de matriz de la forma $\langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_a^r\rangle$ son cero.
2. No existe acoplamiento entre $|\Psi_0\rangle$ y las excitaciones triples y cuádruples. Del mismo modo, las excitaciones simples no se mezclan con las cuádruples. Esto es una consecuencia del hecho de que todos los elementos de matriz del Hamiltoniano entre determinantes de Slater los cuales difieren en más de dos espín-orbitales, son cero.
3. Debido a que las excitaciones simples no se mezclan directamente con $|\Psi_0\rangle$, se esperaría que tuvieran un efecto muy pequeño en la energía del estado basal. Su efecto no es cero, debido a que se mezclan indirectamente al interactuar con las excitaciones dobles, que a su vez interactúan con $|\Psi_0\rangle$. Aunque las excitaciones simples tienen un efecto casi despreciable en la energía, presentan un efecto considerable en la distribución de carga y propiedades relacionadas. Para estados excitados, las excitaciones simples juegan un papel muy importante.
4. Puesto que son las excitaciones dobles las que interactúan directamente con $|\Psi_0\rangle$, es de esperarse que estas excitaciones juegan un papel importante y, para moléculas pequeñas, predominante en la determinación de la energía de correlación. Por otro lado, sucede que

las excitaciones cuádruples son más importantes que las triples o simples para la energía del estado basal.

Ahora, para obtener una expresión para la energía de correlación, es conveniente escribir $|\Phi_0\rangle$ usando la normalización intermedia, como

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{ct} c_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{\xi \zeta \delta} c_{cd}^{\xi \zeta \delta} |\Psi_{cd}^{\xi \zeta \delta}\rangle \quad (1.133)$$

$$+ \sum_{\xi \zeta \delta \epsilon \nu} c_{cde}^{\xi \zeta \delta \epsilon \nu} |\Psi_{cde}^{\xi \zeta \delta \epsilon \nu}\rangle + \sum_{\xi \zeta \delta \epsilon \nu \zeta \zeta} c_{cder}^{\xi \zeta \delta \epsilon \nu \zeta \zeta} |\Psi_{cder}^{\xi \zeta \delta \epsilon \nu \zeta \zeta}\rangle + \dots ,$$

donde se ha considerado que, cuando $|\Psi_0\rangle$ es una aproximación razonable a la función de onda exacta del estado basal $|\Phi_0\rangle$, el coeficiente c_0 en la expansión de IC, ecuación (1.130), será mucho más grande que cualquiera de los demás. Así, debido a que

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 + \sum_{ct} (c_c^t)^2 + \sum_{\xi \zeta \delta} (c_{cd}^{\xi \zeta \delta})^2 + \dots , \quad (1.134)$$

esta función de onda no está normalizada. Sin embargo, tiene la propiedad de que

$$\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1. \quad (\text{Normalización intermedia}) \quad (1.135)$$

Dado $|\Phi_0\rangle$ con normalización intermedia, puede normalizarse si se desea multiplicando cada término en la expansión por una constante, es decir, $|\Phi_0'\rangle = c' |\Phi_0\rangle$ de tal manera que $\langle \Phi_0' | \Phi_0' \rangle = 1$.

Ahora, una formulación equivalente del método variacional lineal es escribir simplemente

$$\mathcal{H} |\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_0 |\Phi_0\rangle , \quad (1.136)$$

donde $|\Phi_0\rangle$ está dado por la ecuación (1.133), y después multiplicar sucesivamente por $\langle \Psi_0 |$, $\langle \Psi_a^r |$, $\langle \Psi_{ab}^{rs} |$, etc. Para esto, primero se reescribe (1.136) y, restando $E_0 |\Phi_0\rangle$ de ambos lados de la ecuación, se tiene

$$(\mathcal{H} - E_0) |\Phi_0\rangle = (\mathcal{E}_0 - E_0) |\Phi_0\rangle = E_{\text{corr}} |\Phi_0\rangle , \quad (1.137)$$

donde E_{corr} es la energía de correlación. Entonces, se multiplican ambos lados de esta ecuación por $\langle \Psi_0 |$,

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{corr}} \langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{corr}} \quad (1.138)$$

donde se ha usado el hecho de que $|\Phi_0\rangle$ tiene normalización intermedia. Al usar la expansión (1.133) en el lado izquierdo se tiene que

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \mathcal{H} - E_0 \left(|\Psi_0\rangle + \sum_{c,t} c_c^t |\Psi_c^t\rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{c,d} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \dots \right) \\ &= \sum_{c,d} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle, \end{aligned} \quad (1.139)$$

donde se ha usado el teorema de Brillouin, $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_c^t \rangle = 0$, y el hecho de que las excitaciones triples y más altas no se mezclan con $|\Psi_0\rangle$, puesto que difieren de $|\Psi_0\rangle$ en más de dos espin-orbitales. Así, la expresión explícita para la energía de correlación es

$$E_{\text{corr}} = \sum_{\substack{a,b \\ r \leq s}} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle. \quad (1.140)$$

La energía de correlación está determinada solamente por los coeficientes de las excitaciones dobles en la función de IC con normalización intermedia. Esto no significa que sólo sean necesarias excitaciones dobles para una descripción de IC exacta del estado base; los coeficientes (c_{ab}^{rs}) están afectados por la presencia de las otras excitaciones. Para ver esto, se multiplica a la ecuación (1.137) ahora por $\langle \Psi_a^r |$ y se obtiene

$$\langle \Psi_a^r | \mathcal{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{corr}} \langle \Psi_a^r | \Phi_0 \rangle. \quad (1.141)$$

Usando la expansión para $|\Phi_0\rangle$ y el teorema de Brillouin, esta ecuación se convierte en

$$\begin{aligned} \sum_{c,t} c_c^t \langle \Psi_a^r | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_c^t \rangle + \sum_{c,d} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_a^r | \mathcal{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \\ + \sum_{\substack{c,d,e \\ r \leq s \leq v}} c_{cde}^{tuv} \langle \Psi_a^r | \mathcal{H} | \Psi_{cde}^{tuv} \rangle = E_{\text{corr}} c_a^r. \end{aligned} \quad (1.142)$$

Esta ecuación puede simplificarse, tomando en cuenta el hecho de que

existen elementos de matriz que no son cero entre excitaciones simples y triples, sólo cuando $a=c$, d ó c , y $r=t$, u ó v . Así, la ecuación (1.142) se reescribe como

$$\sum_{ct} c_c^t \langle \Psi_a^r | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{cd \\ \xi \zeta \eta}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_a^r | \mathcal{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \quad (1.143)$$

$$+ \sum_{\substack{acd \\ \xi \zeta \eta}} c_{acd}^{rtu} \langle \Psi_a^r | \mathcal{H} | \Psi_{acd}^{rtu} \rangle = E_{corr} C_a^r .$$

Lo importante de esta ecuación es que muestra el acoplamiento de los coeficientes de las excitaciones simples, dobles y triples.

1.10 La teoría de perturbaciones de muchos cuerpos.

La interacción de configuraciones vista en la sección anterior, es un procedimiento sistemático para ir más allá de la aproximación Hartree-Fock. Esta tiene la importante ventaja de ser variacional (es decir, a cada nivel de aproximación da un límite superior a la energía exacta). Sin embargo, tiene la desventaja de ser consistente en tamaño (size consistency) sólo cuando todas las posibles excitaciones se incorporan en la función de prueba (es decir, en la IC completa).

Una definición general de consistencia en el tamaño es que la energía de correlación de un sistema de muchas partículas, aún en la presencia de interacciones, sea proporcional al número de partículas (N) en el límite $N \rightarrow \infty$.

La teoría de perturbaciones (TP) es un procedimiento sistemático diferente para encontrar la energía de correlación, la cual no es variacional pero es consistente en tamaño a cada orden, si se usa la partición Möller-Plesset descrita a continuación. En esta aproximación, el Hamiltoniano del sistema se divide en dos partes: la parte de orden cero, H_0 , con eigenfunciones y eigenvalores conocidos, y una perturbación, V . La forma de la teoría de perturbaciones que se considera es la de Rayleigh-Schrödinger (RSPT). Como se quiere obtener una expansión perturbativa para la energía de correlación, se elige el Hamiltoniano de HF como el Hamiltoniano de orden cero. La RSPT con esta elección de H_0 se aplicó a sistemas N -electrónicos en los primeros días de la mecánica cuántica por C. Möller y M.S. Plesset, por lo que se refiere también como la teoría de perturbaciones Möller-Plesset.

Desde un punto de vista general se quiere resolver el problema de eigenvalores

$$H|\Phi_1\rangle = (H_0 + V)|\Phi_1\rangle = E_1|\Phi_1\rangle, \quad (1.144)$$

donde se conocen las eigenfunciones y los eigenvalores de H_0 ,

$$H_0|\Psi_1^{(0)}\rangle = E_1^{(0)}|\Psi_1^{(0)}\rangle \quad \text{ó} \quad H_0|i\rangle = E_1^{(0)}|i\rangle, \quad (1.145)$$

donde se ha compactado $|\Psi_1^{(0)}\rangle$ como $|i\rangle$. Si la perturbación V es pequeña comparada con \mathcal{H}_0 , se espera que $|i\rangle$ y $E_1^{(0)}$ estén razonablemente cerca de $|\phi_1\rangle$ y \mathcal{E}_1 , respectivamente. Para mejorar las eigenfunciones y eigenvalores de \mathcal{H}_0 de tal manera que se acerquen a los valores de las eigenfunciones y eigenvalores del Hamiltoniano total \mathcal{H} , se introduce un parámetro λ , que después se pondrá igual a la unidad, de la siguiente manera

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda V . \quad (1.146)$$

Entonces, se expanden las eigenfunciones y eigenvalores exactos en series de Taylor en λ ,

$$\mathcal{E}_1 = E_1^{(0)} + \lambda E_1^{(1)} + \lambda^2 E_1^{(2)} + \dots \quad (1.147)$$

$$|\phi_1\rangle = |i\rangle + \lambda |\Psi_1^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_1^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.148)$$

Aquí, $E_1^{(n)}$ es llamada la energía de orden n -ésimo. El problema consiste en expresar esas cantidades en términos de las energías de orden cero y de los elementos de matriz de la perturbación entre las funciones de onda no perturbadas, $\langle i|V|j\rangle$.

Primero, se considera que las funciones de onda de \mathcal{H}_0 están normalizadas ($\langle i|i\rangle = 1$) y entonces se elige una normalización de $|\phi_1\rangle$ tal que $\langle i|\phi_1\rangle = \delta_{ij}$. Esta es la llamada normalización intermedia. Al multiplicar (1.148) por $\langle i|$, se tiene que

$$\langle i|\phi_1\rangle = \langle i|i\rangle + \lambda \langle i|\Psi_1^{(1)}\rangle + \lambda^2 \langle i|\Psi_1^{(2)}\rangle + \dots = 1 , \quad (1.149)$$

la cual es válida para todos los valores de λ . Puesto que los coeficientes de λ^n deben ser iguales en ambos lados se tiene que

$$\langle i|\Psi_1^{(n)}\rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.150)$$

Esto significa que todas las correcciones de orden superior, $|\Psi_1^{(n)}\rangle$, al i -ésimo estado serán ortogonales a su descripción de orden cero $|i\rangle$.

Al sustituir las ecuaciones (1.147) y (1.148) en (1.144) se obtiene

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}_0 + \lambda V) (|i\rangle + \lambda |\Psi_1^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_1^{(2)}\rangle + \dots) \\ = (E_1^{(0)} + \lambda E_1^{(1)} + \lambda^2 E_1^{(2)} + \dots) (|i\rangle + \lambda |\Psi_1^{(1)}\rangle + \dots) . \end{aligned} \quad (1.151)$$

Al igualar los coeficientes de λ^n se encuentra que

$$H_0 |i\rangle = E_1^{(0)} |i\rangle, \quad n = 0 \quad (1.152)$$

$$H_0 |\Psi_1^{(1)}\rangle + V|i\rangle = E_1^{(0)} |\Psi_1^{(1)}\rangle + E_1^{(1)} |i\rangle, \quad n = 1 \quad (1.153)$$

$$H_0 |\Psi_1^{(2)}\rangle + V|\Psi_1^{(1)}\rangle = E_1^{(0)} |\Psi_1^{(2)}\rangle + E_1^{(1)} |\Psi_1^{(1)}\rangle + E_1^{(2)} |i\rangle, \quad n = 2 \quad (1.154)$$

$$H_0 |\Psi_1^{(3)}\rangle + V|\Psi_1^{(2)}\rangle = E_1^{(0)} |\Psi_1^{(3)}\rangle + E_1^{(1)} |\Psi_1^{(2)}\rangle + E_1^{(2)} |\Psi_1^{(1)}\rangle + E_1^{(3)} |i\rangle, \quad n = 3 \quad (1.155)$$

y así sucesivamente.

Ahora, al multiplicar cada una de estas ecuaciones por $\langle i|$ y usando la relación de ortogonalidad (1.150), se obtienen las expresiones para las energías de n-ésimo orden

$$E_1^{(0)} = \langle i|H_0|i\rangle, \quad (1.156)$$

$$E_1^{(1)} = \langle i|V|i\rangle, \quad (1.157)$$

$$E_1^{(2)} = \langle i|V|\Psi_1^{(1)}\rangle, \quad (1.158)$$

$$E_1^{(3)} = \langle i|V|\Psi_1^{(2)}\rangle. \quad (1.159)$$

Entonces el problema se reduce a resolver las ecuaciones (1.152)-(1.155) para $|\Psi_1^{(n)}\rangle$ y luego determinar las energías de n-ésimo orden con las expresiones (1.156)-(1.159), hasta el orden deseado. Obsérvese que para obtener la energía de orden n, $E_1^{(n)}$ sólo se requiere conocer la función de onda de orden n - 1.

Para resolver las ecuaciones para $|\Psi_1^{(n)}\rangle$, considérese primero que la ecuación (1.153) que determina la función de onda de primer orden $|\Psi_1^{(1)}\rangle$ puede reescribirse como

$$(E_1^{(0)} - H_0) |\Psi_1^{(1)}\rangle = (V - E_1^{(1)}) |i\rangle = (V - \langle i|V|i\rangle) |i\rangle. \quad (1.160)$$

Esta ecuación ya no es de eigenvalores sino una ecuación integrodiferencial. Para resolverla, se escoge expandir $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ en términos de las eigenfunciones de H_0 , tomadas como un conjunto completo, esto es

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |n\rangle . \quad (1.161)$$

Puesto que las eigenfunciones de H_0 son ortonormales, al multiplicar esta ecuación por $\langle n|$ se obtiene

$$\langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle = c_n^{(1)} . \quad (1.162)$$

Además, como de la ecuación (1.150) es claro que $c_i^{(1)} = 0$, se puede escribir

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n' |n\rangle \langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle , \quad (1.163)$$

donde la prima en la suma indica que el término $n = i$ se excluye. Ahora, al multiplicar (1.160) por $\langle n|$ y usando el hecho de que las funciones de onda de orden cero son ortogonales, se encuentra que

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle = \langle n|V|n\rangle . \quad (1.164)$$

Al usar la expansión (1.163) en la expresión (1.158) para la energía de segundo orden, se obtiene

$$E_i^{(2)} = \langle i|V|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n' \langle i|V|n\rangle \langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle , \quad (1.165)$$

que con (1.164) se transforma en

$$E_i^{(2)} = \sum_n' \frac{\langle i|V|n\rangle \langle n|V|i\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n' \frac{|\langle i|V|n\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} . \quad (1.166)$$

usada para calcular la energía a segundo orden.

Para obtener la energía a tercer orden, $E_i^{(3)}$, se procede de manera similar. Primero se expande la función de segundo orden como

$$|\Psi_i^{(2)}\rangle = \sum_n' |n\rangle \langle n|\Psi_i^{(2)}\rangle , \quad (1.167)$$

después, al multiplicar la ecuación (1.154) por $\langle n|$, se obtiene

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle n|\Psi_i^{(2)}\rangle = \langle n|V|\Psi_i^{(1)}\rangle - E_i^{(1)} \langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle . \quad (1.168)$$

A continuación se combinan las ecuaciones (1.159), (1.167) y (1.168)

como sigue

$$\begin{aligned}
 E_1^{(3)} &= \langle i|V|\Psi_1^{(2)}\rangle = \sum_n \langle i|V|n\rangle \langle n|\Psi_1^{(2)}\rangle \\
 &= \sum_n \left[\frac{\langle i|V|n\rangle \langle n|V|\Psi_1^{(1)}\rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} - E_1^{(1)} \sum_n \frac{\langle i|V|n\rangle \langle n|\Psi_1^{(1)}\rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \right];
 \end{aligned} \tag{1.169}$$

y finalmente usando las ecuaciones (1.163) y (1.164) se tiene que

$$\begin{aligned}
 E_1^{(3)} &= \sum_{nm} \frac{\langle i|V|n\rangle \langle n|V|m\rangle \langle m|V|i\rangle}{(E_1^{(0)} - E_n^{(0)})(E_1^{(0)} - E_m^{(0)})} \\
 &\quad - E_1^{(1)} \sum_n \frac{|\langle i|V|n\rangle|^2}{(E_1^{(0)} - E_n^{(0)})^2},
 \end{aligned} \tag{1.170}$$

que es la energía a tercer orden deseada. Nótese que este tipo de expansiones se vuelve cada vez más complicado conforme se consideran ordenes de perturbación más altos.

Ahora aplicamos el formalismo anterior para mejorar la energía Hartree-Fock de un sistema N -electrónico por medio de la teoría de perturbaciones. Es decir, se quiere obtener una expresión perturbativa para la energía de correlación. Para esto, se hace la partición del Hamiltoniano como

$$H = H_0 + V \tag{1.171}$$

donde H_0 es el Hamiltoniano Hartree-Fock, ecuación (1.26),

$$H_0 = \sum_i f(i) = \sum_i [h(i) + v^{HF}(i)], \tag{1.172}$$

y

$$V = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - V^{HF} = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i V^{HF}(i), \tag{1.173}$$

ecuación (1.42). El uso de esta partición del Hamiltoniano, junto con las expresiones generales de la teoría de perturbaciones RS es llamada la teoría de perturbaciones Möller-Plesset.

Aquí se usará ahora la notación de los físicos para las integrales bielectrónicas, esta es

$$\int dx_1 dx_2 x_1^*(x_1) x_2^*(x_2) r_{12}^{-1} x_1(x_1) x_2(x_2) = \langle ij|kl \rangle, \quad (1.174)$$

a diferencia de la notación de los químicos, ecuación (1.30),

$$\int dx_1 dx_2 x_1^*(x_1) x_2(x_1) r_{12}^{-1} x_1^*(x_2) x_2(x_2) = [ij|kl],$$

$\langle ij|kl \rangle = [ik|jl]$ define la relación entre ambas notaciones. Es conveniente recordar que en la primera notación i y k etiquetan los espín-orbitales que son funciones de las coordenadas del electrón uno, mientras que j y l se refieren a los espín-orbitales que dependen de las coordenadas del electrón dos, es decir,

$$\langle \overset{1}{i} \overset{2}{j} | \overset{1}{k} \overset{2}{l} \rangle.$$

La integral bielectrónica antisimetrizada está definida como

$$\langle ij||kl \rangle = \langle ij|kl \rangle - \langle ij|lk \rangle \quad (1.175)$$

Usando ahora esta notación, se tiene que

$$\langle \Psi_0 | \sum_{i,j} r_{ij}^{-1} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab||rs \rangle \quad (1.176)$$

y

$$v^{HF}(1) x_j(x_1) = \sum_b^{oc} \langle b|r_{12}^{-1}|b \rangle x_j(x_1) - \sum_b^{oc} \langle b|r_{1j}^{-1}|j \rangle x_b(x_1). \quad (1.177)$$

Así,

$$\begin{aligned} \langle i|v^{HF}|j \rangle &= v_{ij}^{HF} = \sum_b \left[\langle ib|jb \rangle - \langle ib|bj \rangle \right] \\ &= \sum_b^{oc} \langle ib||jb \rangle. \end{aligned} \quad (1.178)$$

La función de onda Hartree-Fock $|\Psi_0 \rangle$ es una eigenfunción de H_0 ,

$$H_0 |\Psi_0 \rangle = E_0^{(0)} |\Psi_0 \rangle, \quad (1.179)$$

con el eigenvalor

$$E_0^{(0)} = \sum_a c_a, \quad (1.180)$$

el cual es justo la energía de perturbación de orden cero. La energía de perturbación de primer orden es

$$\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle & (1.181) \\
&= \langle \Psi_0 | \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \sum_i v_i^{HF}(1) | \Psi_0 \rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | | ab \rangle - \sum_a \langle a | v_i^{HF} | a \rangle \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | | ab \rangle .
\end{aligned}$$

La energía Hartree-Fock es la suma de las energías de orden cero y de primer orden,

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a c_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | | ab \rangle . \quad (1.182)$$

Entonces, la primer corrección a la energía Hartree-Fock es a segundo orden en la teoría de perturbaciones.

El resultado general para la energía de segundo orden es, ecuación (1.166),

$$E_0^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle 0 | V | n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} . \quad (1.183)$$

donde la suma es para todos los estados del sistema, excepto para el basal. Por un lado, se considera que $|0\rangle = |\Psi_0\rangle$, sin embargo, los estados $|n\rangle$ no pueden ser excitaciones simples puesto que

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | V | \Psi_a^r \rangle &= \langle \Psi_0 | H - H_0 | \Psi_a^r \rangle & (1.184) \\
&= \langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle - f_{ar} = 0 .
\end{aligned}$$

El primer término se hace cero por el teorema de Brillouin, y el segundo porque los espín-orbitales son eigenfunciones del operador de Fock. Además, los estados triplemente excitados, no se mezclan con $|\Psi_0\rangle$ debido a la naturaleza bielectrónica de la perturbación. Por lo tanto, sólo quedan las excitaciones dobles, $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$. Ahora, puesto que

$$H_0 |\Psi_{ab}^{rs}\rangle = (E_0^{(0)} - (c_a + c_b - c_r - c_s)) |\Psi_{ab}^{rs}\rangle , \quad (1.185)$$

y debido a que se suma sobre todas las excitaciones dobles posibles, al sumar sobre todas las a y b más grande que a, y sobre todas las r y s más grandes que r, la energía a segundo orden es

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0 | \sum_i r_i^{-1} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{c_a + c_b - c_r - c_s} \quad (1.186)$$

$$= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{| \langle ab | rs \rangle |^2}{c_a + c_b - c_r - c_s}.$$

Notése que la energía a segundo orden puede expresarse como una suma de contribuciones para cada par de electrones en los orbitales ocupados,

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} e_{ab}^{r0}, \quad (1.187)$$

donde

$$e_{ab}^{r0} = \sum_{r < s} \frac{| \langle ab | rs \rangle |^2}{c_a + c_b - c_r - c_s}, \quad (1.188)$$

es llamada la energía de pares a primer orden.

La expresión para la energía a segundo orden puede transformarse a varias formas útiles. Puesto que la cantidad que se suma es simétrica en a y b, y en r y s, y se hace cero cuando a = b ó r = s, se puede escribir

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a b r s} \frac{| \langle ab | rs \rangle |^2}{c_a + c_b - c_r - c_s}. \quad (1.189)$$

Además, en términos de las integrales bielectrónicas, la energía de segundo orden puede escribirse como

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{a b r s} \frac{\langle ab | rs \rangle \langle rs | ab \rangle}{c_a + c_b - c_r - c_s} \quad (1.190)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{a b r s} \frac{\langle ab | rs \rangle \langle rs | ba \rangle}{c_a + c_b - c_r - c_s}.$$

Finalmente, para un sistema de capa cerrada, la energía a segundo orden se escribe en términos de sumas sobre orbitales espaciales

$$E_0^{(2)} = 2 \sum_{a b r s}^{N/2} \frac{\langle ab | rs \rangle \langle rs | ab \rangle}{c_a + c_b - c_r - c_s} \quad (1.191)$$

$$- \sum_{a b r s}^{N/2} \frac{\langle ab | rs \rangle \langle rs | ba \rangle}{c_a + c_b - c_r - c_s}.$$

De una manera similar, pero mucho más laboriosa, comenzando con la ecuación (1.170), puede mostrarse que la energía a tercer orden es

$$\begin{aligned}
 E_0^{(3)} = & \frac{1}{8} \sum_{abcdrs} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle cd || ab \rangle \langle rs || cd \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_c + \epsilon_d - \epsilon_r - \epsilon_s)} \quad (1.192) \\
 & - \frac{1}{8} \sum_{abrstu} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle rs || tu \rangle \langle tu || ab \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_s + \epsilon_t - \epsilon_r - \epsilon_u)} \\
 & + \sum_{abcrtst} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle cs || tb \rangle \langle rt || ac \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_a + \epsilon_c - \epsilon_r - \epsilon_t)}.
 \end{aligned}$$

Aquí, cabe aclarar que no todas las formas de la teoría de perturbaciones son consistentes en tamaño, como lo es la MPPT. En particular, la teoría de perturbación que usa la partición Epstein-Nesbet (ver la sección siguiente), no es consistente en tamaño debido a que los denominadores ya no pueden escribirse como simples diferencias de energías orbitales.

1.11 El esquema de CIPSI a tres clases.

Una vez examinadas las dos aproximaciones, interacción de configuraciones y perturbaciones, que son las más comúnmente empleadas para determinar las correcciones de la correlación a la energía Hartree-Fock, es necesario establecer una estrategia de cálculo. El algoritmo empleado en este trabajo es el CIPSI (Configuration Interaction and Perturbation through Selected Iteration) a tres clases.

Un cálculo de interacción de configuraciones completo (FCI), es en la mayoría de los casos impracticable para moléculas con muchos electrones, aún usando pseudopotenciales y aún con conjuntos de funciones base de tamaño moderado. Por esto se elige usualmente llevar acabo una IC truncada o un cálculo perturbativo, o una combinación de ambos, este último es el caso aquí tratado. Entonces, por un lado, aunque la IC truncada sigue proporcionando un límite superior a la energía, ya no es consistente en tamaño. Por otro lado, las expansiones perturbativas generalmente consistentes en tamaño, dependen fuertemente de la calidad de las funciones de onda de orden cero (HF), presentándose así problemas de convergencia y no dando, por tanto, un límite superior a la energía de correlación.

El método CIPSI resuelve esto de la siguiente manera: primero se perturba a segundo orden una función de onda multiconfiguracional, que es el resultado de un tratamiento variacional preliminar de la matriz de IC, la cual fué reducida previamente a los determinantes más importantes, para uno o varios estados. Después, es posible aumentar la dimensión de la matriz reducida de IC a costa de la parte perturbativa, para tratar variacionalmente la mayor cantidad posible de determinantes importantes.

Es importante resaltar que el tratamiento de la energía de correlación, se puede iniciar aquí a partir de una función de onda multiconfiguracional, mejor que a partir exclusivamente de la función de onda Hartree-Fock.

Explícitamente esto es como sigue: la función de onda multireferencial de orden cero para un estado m dado, es

$$|\Psi_m^0\rangle = \sum_{K \in S} C_m^K |K\rangle. \quad (1.193)$$

Esto corresponde a expandir a la función de onda del estado m , sobre una base formada por un número NCF de determinantes, donde el estado m tiene sus componentes más grandes. A estos determinantes que forman el espacio S , se les llama determinantes del espacio de referencia.

El proyector sobre el espacio (S) se define como

$$\hat{P}_S = \sum_{K \in S}^{NCF} |K\rangle\langle K|. \quad (1.194)$$

Así, la diagonalización del Hamiltoniano \mathcal{H} en este subespacio,

$$\hat{P}_S \mathcal{H} \hat{P}_S |\Psi_m^0\rangle = E_m |\Psi_m^0\rangle, \quad (1.195)$$

produce NCF funciones de orden cero $|\Psi_m^0\rangle$, desarrolladas bajo la forma (1.193). Algunas de estas funciones, normalmente las que corresponden a los valores propios más bajos, serán perturbados a segundo orden.

Puesto que $\langle \Psi_m^0 | \mathcal{H} | \Psi_m^0 \rangle = E_m \delta_{mn}$, la contribución a primer orden para la función de onda es,

$$|\Psi_m^{(1)}\rangle = \sum_{I \in S} \frac{\langle I | \mathcal{H} | \Psi_m^0 \rangle}{E_m^0 - E_I^0} |I\rangle. \quad (1.196)$$

y la energía a segundo orden es,

$$E_m^{(2)} = \sum_{I \in S} \frac{|\langle I | \mathcal{H} | \Psi_m^0 \rangle|^2}{E_m^0 - E_I^0}. \quad (1.197)$$

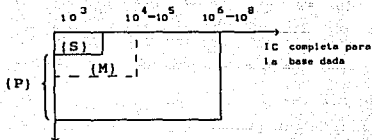
Debe notarse que, en ambas expresiones sólo intervienen los determinantes $|I\rangle$ exteriores al espacio (S) . Se dice entonces que (S) es el espacio generador del espacio perturbacional (P) , siendo $(P) = \{|I\rangle | I \notin S, \langle K | \mathcal{H} | I \rangle \neq 0, K \in (S)\}$. A este conjunto de determinantes $\{|I\rangle$ se les llama la segunda clase, en la matriz de IC para el conjunto de funciones base dado. La primer clase, el conjunto (S) , está formado por los NCF determinantes más importantes.

Ahora, para elegir el subespacio (S) para cada estado buscado, se escoge a éste como el determinante principal (o los determinantes

principales), a partir de consideraciones físicas acerca del sistema y de un análisis preliminar de la estructura molecular. La parte iterativa del método consiste entonces, en determinar los coeficientes de los determinantes $|I\rangle \in S$ de $|\Psi_m^{(1)}\rangle$ y las energías $\epsilon_m^{(2)}$, ecuaciones (1.196) y (1.197), respectivamente. A continuación se seleccionan los determinantes $|I\rangle$ tales que su coeficiente sea mayor que un umbral η , fijado previamente. La iteración siguiente consiste en incluir éstos en el espacio $\{S\}$, constituyendo así un nuevo espacio de referencia mayor y volviendo a seleccionar unos nuevos determinantes $|I\rangle$, por un umbral η menor.

Por ejemplo, para una base de 45 orbitales moleculares, un espacio $\{S\}$ con 22 determinantes genera un espacio $\{P\}$ con 7.3×10^5 determinantes, mientras que para la misma base un espacio generador de 380 determinantes produce un espacio perturbativo de 10.5×10^6 determinantes $|I\rangle$. Por un lado, el número de determinantes engendrados en la perturbación, aumenta rápidamente con el número de generadores en $\{S\}$, por lo que no es posible aumentar considerablemente la dimensión de este espacio. Además, puesto que la contribución de los determinantes exteriores a $\{S\}$, se evalúa por una teoría de perturbación a segundo orden, este bajo orden puede introducir problemas de convergencia.

Para resolver esto, Evangelisti et al. [64] definieron una nueva clase de determinantes, llamada $\{M\}$, la cual, una vez determinado un espacio generador $\{S\}$ y su respectivo espacio perturbacional $\{P\}$, ésta está constituida por el conjunto $\{|J\rangle\}$ de los determinantes más importantes en $\{P\}$, $\{M\} \subset \{P\}$. Este nuevo conjunto, se elige utilizando un nuevo umbral, τ , tal que $|J\rangle \in \{M\}$ si $\tau < |\langle \Psi_m | J \rangle| < \eta$. Es claro que la versión de CIPSI a dos clases ($\{S\}, \{P\}$), se encuentra cuando $\tau = \eta$. Después, esta nueva clase $\{M\}$ es tratada variacionalmente, y no introduce más determinantes que los ya existentes en $\{P\}$. Esquemáticamente, la matriz de IC jerarquizada a tres clases es,



Así, en este nuevo algoritmo, la energía total a segundo orden para un estado n es

$$E_n = E_n^0(S+M) + \epsilon^{(2)}(P-M), \quad (1.198)$$

donde la parte variacional $E_n^0(S+M)$, proviene de diagonalizar \mathcal{H} , considerando que

$$\hat{P}_{S+M} \mathcal{H} \hat{P}_{S+M} |\Psi_n^0(S+M)\rangle = E_n^0(S+M) |\Psi_n^0(S+M)\rangle, \quad (1.199)$$

con

$$\hat{P}_{S+M} = \sum_{K \in (S) \cup (M)} |K\rangle \langle K|; \quad (1.200)$$

y donde $\epsilon^{(2)}(P-M)$ es la contribución perturbacional a segundo orden de los determinantes que pertenecen a (P) pero que no pertenecen a (M).

Ahora, es necesario elegir como se hará la partición del Hamiltoniano \mathcal{H} para \mathcal{H}_0 y V . Las diferentes particiones posibles, modifican los denominadores de las ecuaciones (1.196) y (1.197). Se hacen dos selecciones sucesivas, la primera concierne al valor de E_0^0 , el valor medio asociado a un determinante I , y la otra al valor de E_n^0 , asociado a un estado propio Ψ_n^0 .

Para esto, se utilizan comunmente dos particiones para definir E_1^0 , una es la partición llamada Möller-Plesset (MP), y la otra, la partición Epstein-Nesbet (EN). En la partición MP, se elige a E_1^0 como el valor medio para el determinante $|I\rangle$ de un operador monoeléctrico \mathcal{H}_0^{MP} , cuyas funciones propias son los orbitales ϕ_i asociados a los valcres propios ϵ_i , es decir

$$E_1^0(MP) = \sum_i \epsilon_i, \quad (1.201)$$

donde el índice i corre sobre los espin-orbitales ocupados en el determinante $|I\rangle$.

La partición EN define E_1^0 como el valor medio para el determinante $|I\rangle$ del Hamiltoniano total H

$$E_1^0(EN) = \langle I|H|I\rangle. \quad (1.202)$$

En lo que concierne a la selección de E_N^0 , en la partición ENVP (Epstein-Nesbet-Valor-Propio), E_N^0 es el valor propio de $\hat{P}_S H \hat{P}_S$, es decir, el Hamiltoniano reducido a la base (S) ,

$$\hat{P}_S H \hat{P}_S |\Psi_m^0\rangle = E_N^0(ENVP) |\Psi_m^0\rangle. \quad (1.203)$$

En las particiones MPB (Möller-Plesset-Baricéntrica) y ENB (Epstein-Nesbet-Baricéntrica), E_N^0 es el baricentro de las energías de los determinantes de (S) definidos en la partición MP o EN,

$$E_N^0(MPB) = \sum_{k \in S} E_k^0(MP) (c_k^I)^2, \quad (1.204)$$

$$E_N^0(ENB) = \sum_{k \in S} E_k^0(EN) (c_k^I)^2. \quad (1.205)$$

Se ha encontrado que la partición MPB es la más adecuada para describir energías de transición, que es importante en este trabajo. Esto es debido a que se garantiza la eliminación, por diferencia, por ejemplo de las contribuciones acopladas de los estados Ψ_i y Ψ_j , considerados. Mientras que la partición ENVP produce energías de transición dependientes del tamaño del sistema.

1.12 El método SCF multiconfiguracional (MCSCF).

De las secciones anteriores, por un lado, es claro que la energía SCF representa frecuentemente el 99% de la energía total, y por el otro, al cálculo de la energía de correlación depende fuertemente de la calidad de la función de onda SCF que describe al sistema.

Además, desde el punto de vista físico, el sistema puede encontrarse en un estado tal, por ejemplo a lo largo de una superficie de potencial, que su descripción a través de un sólo determinante (configuración) sea pobre, aún a nivel SCF. Esto ocurre, por ejemplo, en las regiones de cruce evitado de superficies de energía potencial,

donde al menos es necesario usar dos configuraciones igualmente importantes para describir la función de onda de orden cero.

En esos casos, se puede utilizar el método multiconfiguracional SCF, que consiste en escribir la función de onda multielectrónica como una expansión truncada a los determinantes más importantes,

$$|\Psi_{\text{MCSF}}\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle, \quad (1.206)$$

que deben elegirse intuitivamente, o a partir de un cálculo de IC. La función de onda anterior se trata variacionalmente para optimizar al mismo tiempo, tanto los coeficientes c_i de los determinantes $|\Psi_i(\phi_{11}, \dots, \phi_{1n})\rangle$, así como los orbitales con que se construyen estos determinantes, es decir, sus coeficientes en la expansión LCAO. Esto se expresa como

$$\delta_{(\phi)} \delta_{(c)} \sum_i \sum_k c_i c_k \langle \Psi_i(\phi) | H | \Psi_k(\phi) \rangle = 0. \quad (1.207)$$

En la práctica, esto se hace rotando los orbitales moleculares entre ellos mismos de tal manera que la energía electrónica disminuya, y posteriormente, ya con un conjunto mejor de orbitales, diagonalizando la matriz de IC en esa base de determinantes.

En el caso de que la expansión (1.206) contenga solamente el determinante que ocupa los orbitales de menor energía, se tiene la función de onda HF-SCF.

Los dos problemas más importantes del método MCSCF, que son por un lado, la selección de las configuraciones, y por el otro la elección de los orbitales de partida, pueden generar problemas de convergencia. Para los orbitales de partida, los HF serían adecuados para el estado de referencia, pero no necesariamente para estados excitados. Sin embargo, un cálculo MCSCF con algún número adecuado de configuraciones (centenas o miles), podría competir con un cálculo de IC o perturbativo en casos muy simples, donde la correlación sea pequeña. Este es el caso de moléculas orgánicas que no contengan metales, de transición especialmente, o átomos con muchos electrones. Sin embargo, en la mayoría de los casos es necesario una IC, después de haber obtenido los mejores orbitales moleculares posibles a través de un cálculo MCSCF. Este es el procedimiento que se siguió a lo largo de este trabajo.

CAPITULO 2 Resultados y discusión I.

2.1 Las reacciones Zn, Zn^+ y $Zn^{2+} + H_2$.

2.1.1 $Zn + H_2$.

En la figura 1 se presentan las superficies de potencial C_{2v} correspondientes a la reacción $Zn + H_2$. Este es el caso de la aproximación de H_2 sin relajar (en su geometría de equilibrio de 1.41 u.a.) al átomo de Zn en los tres estados más bajos, el estado basal 1A_1 , y los primeros dos estados excitados 3B_2 y 1B_2 . Estos, están correlacionados diabáticamente a los estados atómicos del Zn ($^1S; 3d^{10}4s^2$), ($^3P; 3d^{10}4s^1 4p^1$) y ($^1P; 3d^{10}4s^1 4p^1$), respectivamente.

El estado basal muestra una curva totalmente repulsiva. El estado 3B_2 tiene un pozo poco profundo a una distancia de 3.97 u.a., mientras que el estado 1B_2 tiene un pozo a 3.59 u.a. Estos pozos, después de hacer la corrección del error en la energía para los fragmentos separados, tienen profundidades de 2.7 y 7.8 kcal/mol, respectivamente. La distancia Zn-H óptima para el estado 3B_2 es 4.03 u.a., y para el estado 1B_2 es de 3.66 u.a.

En la figura 2 se muestran las curvas correspondientes a la relajación de la distancia H-H, manteniendo ahora constantes las distancias Zn-H óptimas dadas arriba, cuando la curva es totalmente repulsiva la relajación de la distancia H-H se lleva a cabo con la distancia M-H de 3.78 u.a. (2Å). La superficie del estado basal 1A_1 no presenta ningún mínimo conforme aumenta el ángulo H-Zn-H. La superficie 3B_2 tiene una barrera de 10.5 kcal/mol antes de alcanzar una estructura estable a 72° , situada a 3.33 kcal/mol más arriba del mínimo de la curva correspondiente de la figura 1 ($\theta = 20.1^\circ, r = 4.03$ u.a.). Por otro lado, la superficie 1B_2 tiene un mínimo absoluto en $\theta = 39.3^\circ$, el cual está situado 23.1 kcal/mol más abajo que los fragmentos correspondientes $Zn(^1P) + H_2$.

2.1.2 $Zn^+ + H_2$.

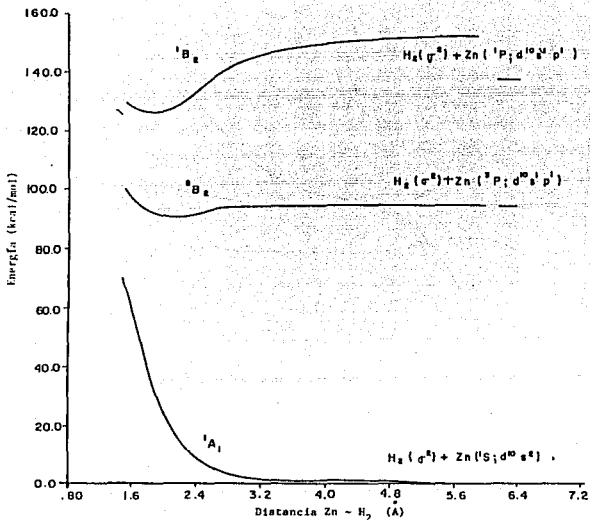


Figura 1. Superficies de energía potencial C_{2v} para los tres estados electrónicos más bajos del ZnH₂ como función de la distancia Zn - H₂.

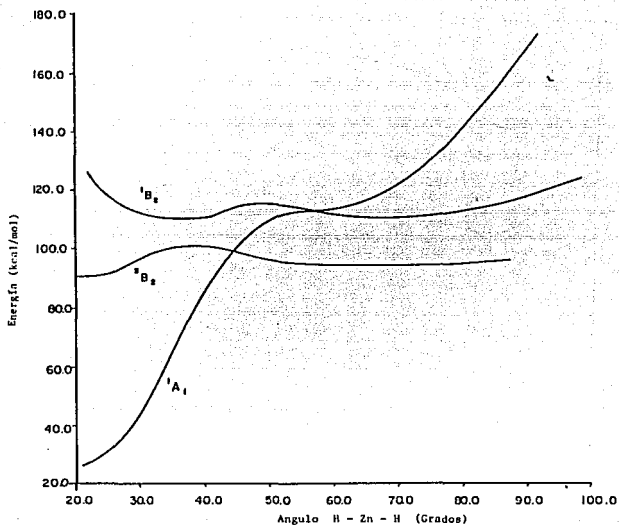


Figura 2. Superficies de energía potencial C_{2v} para los tres estados electrónicos más bajos del ZnH_2 , como función del ángulo $H-Zn-H$. La distancia óptima Zn-H se mantuvo constante para cada estado.

2.1.2 $Zn^+ + H_2$.

En la figura 3 se muestran las superficies correspondientes a la aproximación de H_2 sin relajar al ion Zn^+ . Estos son los estados 2A_1 (el estado basal), $^2B_2(p)$ y $^2B_2(d)$, que se correlacionan asintóticamente con los estados atómicos del Zn^+ ($^2S;3d^{10}4s^1$), ($^2P;3d^{10}4p^1$) y ($^2D;3d^94s^2$), respectivamente. Aquí, la única superficie que muestra una estructura estable es la $^2B_2(p)$, para la cual, la profundidad corregida del pozo es de 45.8 kcal/mol a una distancia Zn^+-H_2 de 3.21 u.a. En este caso, la distancia Zn^+-H óptima es de 3.29 u.a.

Las superficies correspondientes a la relajación de la distancia H-H, para la reacción $Zn^+ + H_2$, se presentan en la figura 4. Las curvas 2A_1 y $^2B_2(d)$ resultan repulsivas conforme se aumenta el ángulo H- Zn^+ -H. Para el estado $^2B_2(p)$, se encuentra una estructura estable lineal ($\vartheta = 180^\circ$), sin ninguna barrera, a 91.73 kcal/mol más abajo que los fragmentos separados correspondientes $Zn^+(^2P) + H_2$.

2.1.3 $Zn^{2+} + H_2$.

En la figura 5, se muestran las superficies de potencial correspondientes a la aproximación de la molécula H_2 sin relajar, al Zn^{2+} , lo cual lleva a los estados 1A_1 (el estado basal), 3B_2 y 1B_2 , los cuales están correlacionados diabáticamente con los estados atómicos del Zn^{2+} ($^1S;3d^{10}$), ($^3D;3d^94s^1$) y ($^1D;3d^94s^1$), respectivamente. En este caso, las tres curvas muestran pozo. La superficie 1A_1 tiene un pozo de 26.8 kcal/mol de profundidad, a una distancia $Zn^{2+}-H_2$ de 3.78 u.a., mientras que la estructura 3B_2 más estable está 14.8 kcal/mol más abajo que los fragmentos $Zn^{2+}(^3D) + H_2$, a una distancia $Zn^{2+} + H_2$ de 2.1 A. Desafortunadamente, no se pudo describir propiamente la asíntota del singulete 1B_2 , por lo que no se tiene una estimación razonable de la profundidad del pozo para esta superficie de potencial.

En este caso, la relajación del enlace H-H no produjo ninguna estabilización adicional de esas estructuras óptimas, por tanto, no se presentan las tres curvas repulsivas correspondientes.

Por otro lado, existe un cruce entre las curvas correspondientes

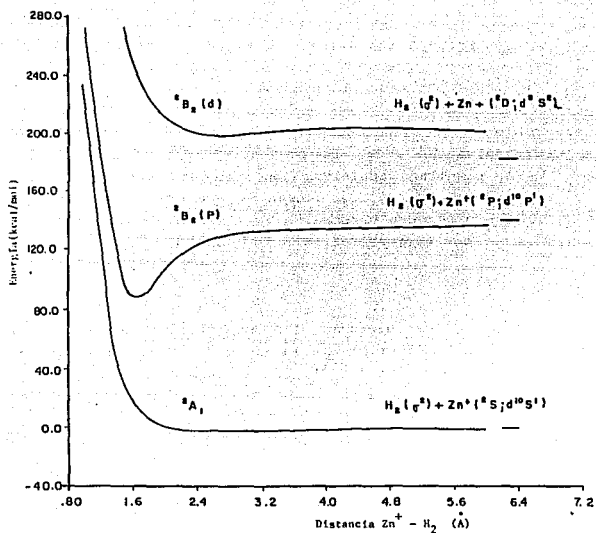


Figura 3. Superficies de energía potencial C_{2v} para los tres estados electrónicos más bajos del ZnH_2^+ como una función de la distancia $Zn^+ - H_2$.

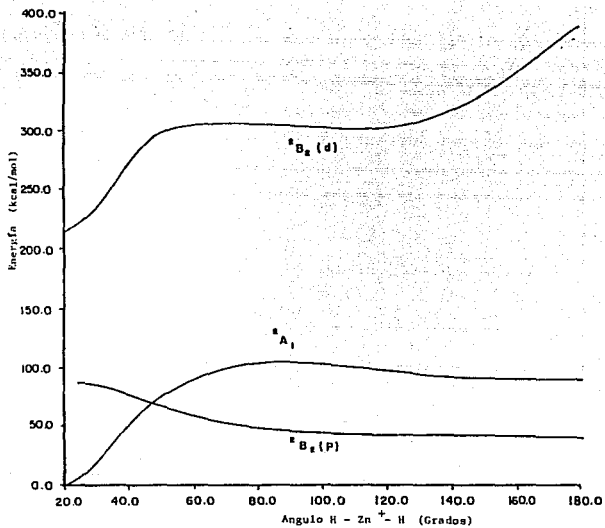


Figura 4. Superficies de energía potencial C_{2v} para los tres estados electrónicos más bajos del $Zn H_2^+$ como función del ángulo $H - Zn^+ - H$. La distancia óptima $Zn^+ - H$ se mantuvo constante para cada estado.

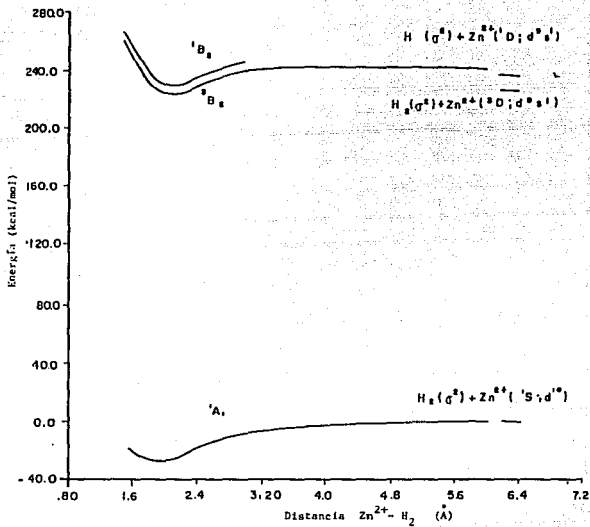


Figura 5. Superficies de energía potencial C_{2v} para los tres estados electrónicos más bajos del ZnH_2^+ como función de la distancia $Zn^{2+} - H_2$.

que llevan, por un lado, a los fragmentos $Zn^{2+}(1S;3d^{10}) + H_2(\sigma^2)$ y por otro lado a $Zn^+(2S;3d^{10}4s^1) + H_2^+(\sigma^1)$, esto es debido a que el potencial de ionización de H_2 es menor (15.9 eV) que el segundo potencial de ionización del zinc (18 eV). Sin embargo, este cruce tiene lugar a una gran distancia, aproximadamente 30 u.a., y por tanto no es relevante para este estudio, aunque es un punto interesante por sí mismo. Para la segunda reacción se tiene un triplete y un singulete que a esas distancias están degenerados, con el triplete hay cruce y con el singulete se presenta un cruce evitado.

Por otro lado, se encontró una transferencia de carga del H_2 al Zn, que aumenta al ir de la especie neutra al ion positivo, y luego al ion dipositivo. Las poblaciones de la capa de valencia SCF son (Zn: 12.17, H: 0.91) para el ZnH_2 , (Zn: 11.21, H: 0.89) para el ZnH_2^+ , y (Zn: 10.28, H: 0.86) para el ZnH_2^{2+} .

2.2 El mecanismo de reacción.

A partir de los resultados obtenidos, se propone generalizar las ideas usadas para explicar la naturaleza del enlace químico en sistemas que contienen átomos del grupo IIA, al reaccionar con H_2 [34,36]. Estas ideas también han sido utilizadas para tratar con átomos del grupo IIB [7], al cual pertenece el Zn. La generalización del modelo está basada en el trabajo experimental de Armentrout et al. [1,4,5], en donde se establece que la naturaleza atractiva o repulsiva, de la interacción entre el metal y el H_2 , está determinada por la configuración electrónica del primero y no simplemente por la multiplicidad, el momento angular total o la posición energética relativa del estado electrónico del átomo metálico bajo consideración. Entonces, la propuesta básica es que todos los estados atómicos isoelectrónicos, de las distintas especies químicas, tendrán un comportamiento semejante frente al H_2 .

El modelo consiste de dos mecanismos alternativos, de dos etapas cada uno, que permiten una interacción atractiva entre los fragmentos considerados.

El primer mecanismo se establece como sigue:

(1a) Una transferencia de carga del orbital σ enlazante de la molécula de hidrógeno hacia la subcapa s vacía o parcialmente llena del metal y

(1b) una transferencia de carga del orbital p_y del metal hacia el orbital σ^* antienlazante del H_2 . (Ver figura 6).

El segundo mecanismo, también compuesto de dos pasos, es como sigue:

(IIa) El mismo que en (Ia) y

(IIb) una transferencia de carga del orbital d_{yz} del átomo metálico hacia el orbital σ^* antienlazante del H_2 . (Ver figura 7).

A continuación se discuten cada una de las reacciones estudiadas a la luz de este modelo. Las primeras cinco reacciones pueden explicarse, usando el mecanismo (I), mientras que el mecanismo (II) sirve para racionalizar las últimas cuatro reacciones.

2.2.1 $Zn + H_2$.

(1) $^1A_1: d^{10}s^2 + \sigma^2$. Esta interacción es repulsiva debido a que el orbital $4s$ del Zn está doblemente ocupado, entonces, no es posible la transferencia de carga desde el orbital σ y no se cumple la condición (Ia). Ahora, conforme se relaja la distancia $H-H$, el carácter repulsivo no se modifica puesto que no hay ningún cambio cualitativo en el traslape orbital, que pudiera favorecer una estructura estable del ZnH_2 .

(2,3) $^3,1B_2: d^{10}s^1p_y^1 + \sigma^2$. Estas superficies muestran un mínimo absoluto, debido a que se satisfacen las dos condiciones del mecanismo I. La profundidad menor del pozo del triplete, comparada con la del singulete, puede entenderse usando argumentos similares a los de Carter y Goddard [71]. Se tiene una mayor pérdida de energía de intercambio del triplete cuando se forma el enlace con el H_2 , lo que trae como consecuencia una menor ganancia de energía, en comparación con el estado singulete.

Las estructuras anguladas óptimas en este caso pueden explicarse si se considera que el traslape entre los orbitales $4s$ y σ alcanza un máximo a una cierta distancia $Zn-H_2$, más allá de la cual la repulsión se presenta, mientras que el traslape entre los orbitales $4p_y$ y σ^* no es óptimo debido a la orientación perpendicular a la coordenada de reacción del orbital $4p_y$.

2.2.2. $Zn^+ + H_2$

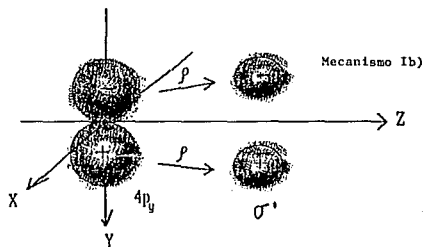
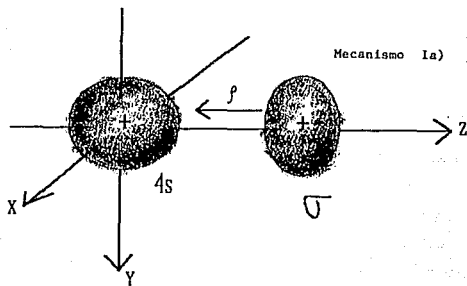


Figura 6. Mecanismo de interacción I.

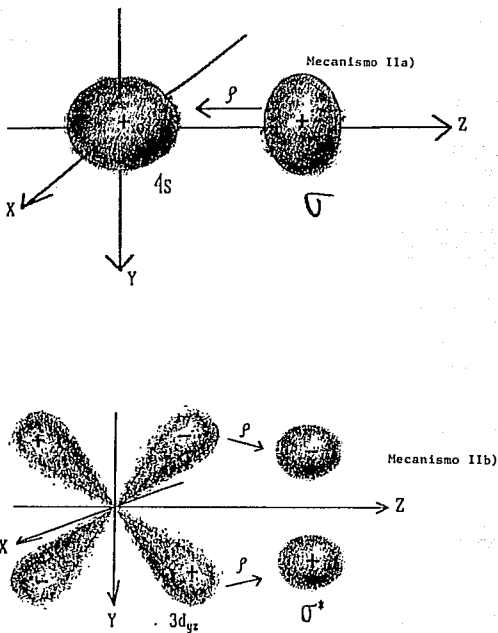


Figura 7. Mecanismo de Interacción II.

(4) ${}^2A_1: d^{10}s^1 + \sigma^2$. Esta reacción ilustra muy bien la importancia del segundo paso del primer mecanismo. Es decir, a pesar de la posibilidad de una transferencia de carga del orbital σ hacia el orbital $4s$ medio lleno, es imposible transferir carga desde el orbital desocupado $4p_y$ hacia el orbital σ^* . Entonces, como no se cumple la condición I(b) del primer mecanismo, se tiene una interacción repulsiva. Como en todas las curvas repulsivas, en esta geometría, la relajación del enlace H-H no produce un cambio significativo en los traslapes que dé lugar a una estructura favorecida energéticamente.

(5) ${}^2B_2: d^{10}p^1 + \sigma^2$. Esta superficie es atractiva, debido a que se cumplen las dos condiciones del mecanismo I. Se encuentra ahora una estructura lineal que se explica considerando que, puesto que el orbital $4s$ está vacío, el orbital σ puede ocupar su región espacial sin ninguna repulsión y además el traslape entre los orbitales $4p_y$ y σ^* es máximo en la conformación lineal. El hecho de que ambos traslapes el $(4s, \sigma)$ y el $(4p_y, \sigma^*)$ son más grandes cuando la estructura es lineal, lleva a un pozo más profundo que los correspondientes a las reacciones (2) y (3), (recordar que el traslape $(4p_y, \sigma^*)$ no fué máximo en las estructuras óptimas de esos compejos).

(6) ${}^2B_2: d^9s^2 + \sigma^2$. De aquí en adelante, el orbital $4p_y$ ya no está ocupado, por lo tanto se considerará ahora que el segundo mecanismo es válido. En éste, la transferencia de carga desde el átomo metálico hacia la molécula H_2 será desde el orbital d_{yz} hacia el orbital σ^* , como ya se estableció. En este caso, la curva muestra un carácter repulsivo, debido a que no se cumple la primer condición del mecanismo II.

2.2.3 $Zn^{2+} + H_2$

(7) ${}^1A_1: d^{10} + \sigma^2$. En esta reacción, se satisfacen las dos condiciones del segundo mecanismo puesto que el orbital virtual $4s$ puede recibir carga desde el enlace σ y, al mismo tiempo, el traslape del orbital $3d_{yz}$ con el σ^* es máximo para una estructura angulada. Lo cual lleva a un pozo relativamente profundo de 26.8 kcal/mol.

(8,9) ${}^3,1B_2: d^9s^1 + \sigma^2$. estas dos reacciones son equivalentes a las discutidas en (2) y (3), excepto que aquí, el orbital activo del

Zn^{2+} es el $3d_{yz}$ (mecanismo II), en lugar del orbital $4p_y$ (mecanismo I).

El comportamiento repulsivo de las tres curvas para la reacción $Zn^{2+} + H_2$, conforme aumenta el ángulo $H-Zn^{2+}-H$, puede explicarse notando que el traslape de los orbitales $3d_{yz}$ y σ^* disminuye hasta que alcanza un mínimo en la configuración lineal.

Por otro lado, el hecho de que las curvas atractivas (2,3,5,8 y 9), excepto la del estado basal del ZnH_2^{2+} , no vayan más abajo de las asíntotas del estado fundamental de los fragmentos separados correspondientes, se debe al hecho de que la separación energética con los primeros estados excitados es muy grande, 93.5 kcal/mol para el $Zn + H_2$, y 140.3 kcal/mol para $Zn^+ + H_2$. Por ejemplo, aunque la estructura lineal 2B_2 del complejo ZnH_2^+ se estabiliza 95.2 kcal/mol con respecto a los fragmentos $Zn^+({}^2P) + H_2$, está aún 41.6 kcal/mol arriba del estado basal.

CAPITULO 3 Resultados y discusión II.

3.1 Las reacciones Ga, Ga^{*} y Ga^{2*} + H₂.

3.1.1 Ga + H₂.

En las figuras 8 y 9 se presentan las superficies de energía potencial C_{2v}, correspondientes a la reacción Ga + H₂. La figura 8 muestra las curvas de la aproximación de H₂ sin relajar (en su geometría de equilibrio de 1.41 u.a.) al átomo de Ga en cuatro de los estados más bajos, para el estado basal el ²B₂(4p) y el ²A₁(4p), y los primeros dos estados excitados ²A₁(5s) y ²B₂(5p). Estos, están correlacionados diabáticamente a los estados atómicos del Ga (²P;4s²4p_y¹), (²P;4s²4p_z¹), (²S;4s²5s¹) y (²P;4s²5p_z¹), respectivamente. Las cuatro curvas presentadas son repulsivas.

En la figura 9 se muestran las curvas correspondientes a la relajación de la distancia H-H, manteniendo ahora constantes las distancias Ga-H a 3.84 u.a. Las superficies ¹2_g y ²2_g son totalmente repulsivas; sólo se muestran estos estados hasta $\vartheta = 45^\circ$ debido a que es muy difícil obtener una buena descripción de ellos a ángulos más grandes. Además se reporta la superficie ³2_g originada a partir de los fragmentos separados Ga(²S;4s¹4p_y²) + H₂, la cual sufre un cruce evitado con la curva ²2_g que proviene de los fragmentos Ga(²S;4s²5s¹) + H₂. La superficie ²2_g después sufre un cruce evitado con el estado ¹2_g generado a partir de los fragmentos Ga(²P;4s²4p_z¹) + H₂.

La superficie ¹2_g tiene una barrera de 105 kcal/mol a un ángulo $\vartheta = 37^\circ$, la cual tiene que sobrepasarse para alcanzar una estructura angulada estable en $\vartheta = 114^\circ$ y situada 31.4 kcal/mol más arriba que el nivel de los fragmentos separados del estado basal Ga(²P) + H₂. La configuración dominante en este mínimo es $1a_1^2 2a_1^1 1b_2^2$ (con un coeficiente de 0.95) y en el punto silla esta configuración está mezclada con la $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^1$. Esta superficie corresponde con el estado ²A₁ reportado por Balasubramanian [39], con la barrera en $\vartheta = 40^\circ$ y con una altura de 85.8 kcal/mol, y cuyo mínimo angulado ($\vartheta = 120^\circ$)

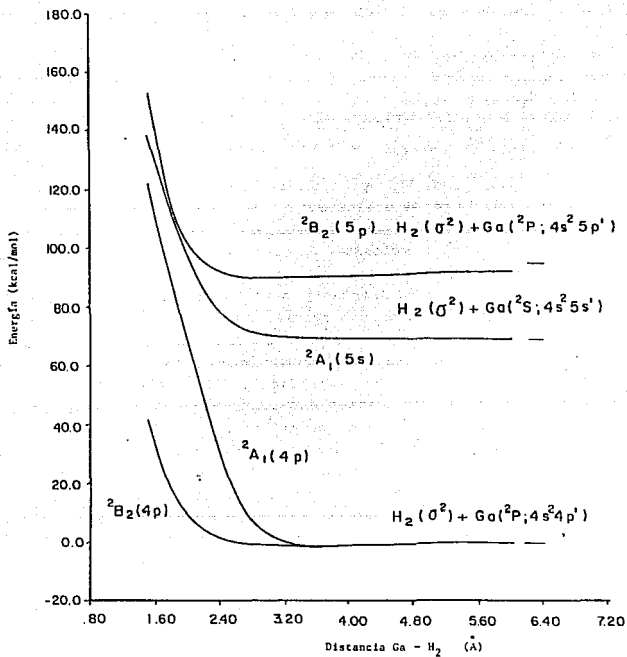


Figura 8. Superficies de energía potencial C_{2v} para cuatro de los estados electrónicos más bajos del Ga-H₂ como función de la distancia Ga-H₂.

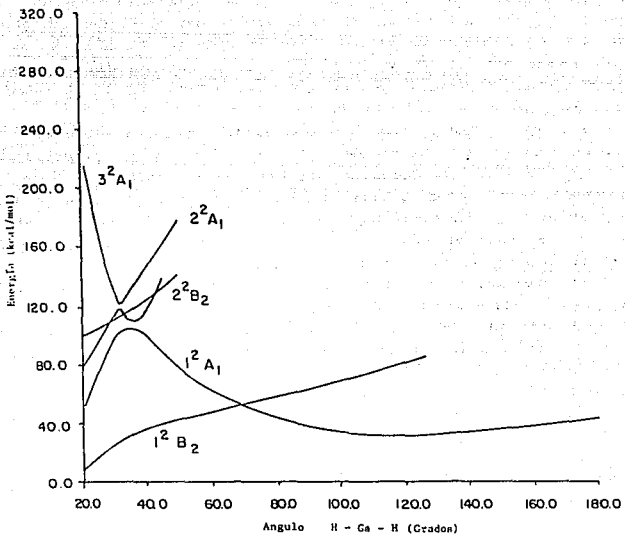


Figura 9. Superficies de energía potencial C_{2v} para cuatro de los estados electrónicos más bajos del GaH_2 como función del ángulo H - Ga - H. La distancia Ga - H se mantuvo constante a 2 Å.

está situado sólo cerca de 1 kcal/mol más arriba de los fragmentos separados.

3.1.2 $\text{Ga}^+ + \text{H}_2$.

En las figuras 10 y 11 se presentan las curvas C_{2v} correspondientes a la reacción $\text{Ga}^+ + \text{H}_2$. La figura 10 muestra las superficies para la aproximación de H_2 (en su geometría de equilibrio de 1.41 u.a.) sin relajar al ion Ga^+ en tres de los estados más bajos 1A_1 (el estado basal), 3B_2 y 1B_2 , que se correlacionan diabáticamente con los estados atómicos del Ga^+ ($^1S;4s^2$), ($^3P;4s^14p^1$) y ($^1D;4s^14s^1$), respectivamente.

La curva del estado basal es totalmente repulsiva. El estado 3B_2 tiene un pozo a una distancia de 3.31 u.a., mientras que el estado 1B_2 lo presenta a 3.21 u.a. Cuando se corrige el error para los fragmentos disociados, esos pozos tienen mínimos de energía de 32.4 y 49.0 kcal/mol de profundidad, respectivamente. La distancia óptima Ga^+-H es de 3.38 u.a. para el estado 3B_2 y de 3.28 u.a. para el 1B_2 , con la distancia H-H mantenida constante a 1.41 u.a.

Las superficies correspondientes a la relajación de la distancia H-H, para la reacción $\text{Ga}^+ + \text{H}_2$, se presentan en la figura 11 donde se han mantenido constantes las distancias Ga^+-H reportadas arriba. La curva 3B_2 presenta la formación de una estructura angulada estable a 71° y está situada 44.1 kcal/mol más abajo que los fragmentos separados $\text{Ga}^+(^3P) + \text{H}_2$. La superficie 1B_2 tiene un mínimo absoluto a un ángulo $\vartheta = 65^\circ$, el cual está situado 74.1 kcal/mol más abajo que los fragmentos $\text{Ga}^+(^1P) + \text{H}_2$. Adicionalmente, se presenta la curva 2^1A_1 la cual proviene de los fragmentos $\text{Ga}^+(^1S;4s^2) + \text{H}_2(\sigma^{*2})$, la cual sufre un cruce evitado con la superficie 1^1A_1 que surge de los fragmentos $\text{Ga}^+(^1S;4s^2) + \text{H}_2$. Debe resaltarse aquí, que es ahora un estado excitado del H_2 el que produce un complejo estable GaH_2^+ .

La curva 1^1A_1 tiene una barrera de aproximadamente 125 kcal/mol antes de que el complejo alcance su estructura lineal estable de capa cerrada, la cual está 41 kcal/mol más arriba que los fragmentos $\text{Ga}^+(^1S) + \text{H}_2(\sigma^2)$ del estado basal. En el punto silla se mezclan las configuraciones $1a_1^2 2a_1^2$ y $2a_1^2 1b_2^2$, mientras que para el complejo lineal la configuración dominante es la $2a_1^2 1b_2^2$ (con un coeficiente de 0.97).

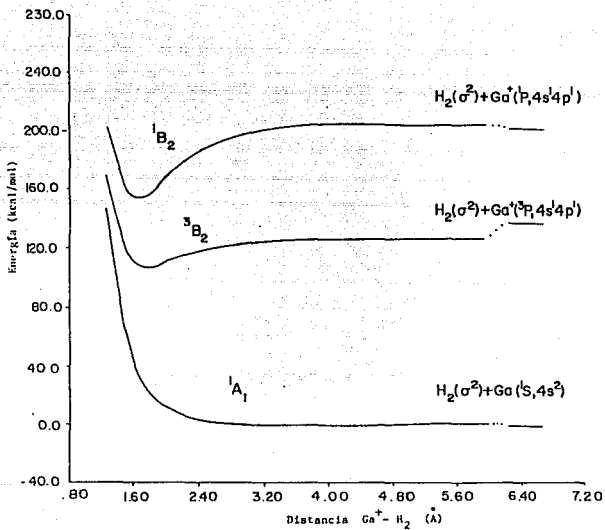


Figura 10. Superficies de energía potencial para los tres estados electrónicos más bajos del GaH_2^+ como función de la distancia $\text{Ga}^+ - \text{H}_2 \cdot C_{2v}$

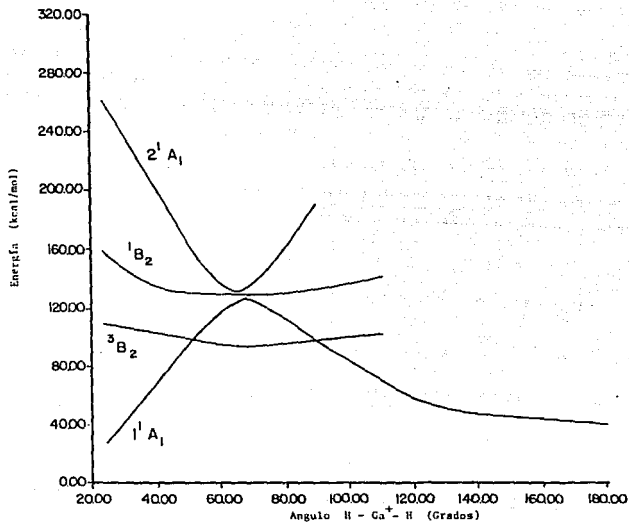


Figura 11. Superficies de energía potencial para los tres estados electrónicos más bajos del GaH_2^+ como una función del ángulo $\text{H} - \text{Ga}^+ - \text{H}$. C_{2v} . La distancia óptima $\text{Ga}^+ - \text{H}$ se mantuvo constante para cada estado.

Esta estructura lineal corresponde al estado $1^1\Sigma_g^+$ reportado por Balasubramanian [39] para el estado basal del GaH_2^+ .

3.1.3 $\text{Ga}^{2+} + \text{H}_2$.

En la figura 12, se muestran las superficies de energía potencial correspondientes a la aproximación de la molécula H_2 sin relajar al Ga^{2+} , lo cual lleva a los estados 1^2A_1 (el estado basal), 1^2B_2 , 2^2A_1 , 2^2B_2 , 3^2A_1 y 4^2A_1 adiabáticamente correlacionados con los fragmentos separados $\text{Ga}^{2+}(^2S;4s^1) + \text{H}_2(\sigma^2)$, $\text{Ga}^+(^1P;4s^14p^1) + \text{H}^+(\sigma^1)$, $\text{Ga}^{2+}(^2P;4p^1) + \text{H}_2(\sigma^2)$, $\text{Ga}^{2+}(^2P;4p^1) + \text{H}_2(\sigma^2)$, $\text{Ga}^+(^1S;4s^15s^1) + \text{H}_2(\sigma^1)$ y $\text{Ga}^{2+}(^2S;5s^1) + \text{H}_2(\sigma^2)$, respectivamente.

El estado basal tiene un pozo a una distancia de 3.50 u.a., el cual está 10.6 kcal/mol más abajo que los fragmentos separados $\text{Ga}^{2+}(^2S;4s^1) + \text{H}_2$. Las superficies 1^2B_2 y 2^2B_2 muestran un cruce evitado a una distancia de 6.24 u.a. El estado 1^2B_2 tiene un pozo a 3.21 u.a. de distancia con una profundidad de 96.9 kcal/mol con respecto a los fragmentos diabáticamente correlacionados $\text{Ga}^{2+}(^2P) + \text{H}_2$ (todas las profundidades de los pozos reportados en este trabajo están corregidos por el error de los fragmentos disociados). La superficie 2^2A_1 muestra un pozo en la región del cruce evitado de las curvas 2B_2 , y un hombro antes de la repulsión a cortas distancias. Este mínimo está situado 47.0 kcal/mol por debajo de los fragmentos $\text{Ga}^{2+}(^2P) + \text{H}_2$ a una distancia de 5.57 u.a.

Los estados 3^2A_1 y 4^2A_1 también presentan un cruce evitado a la distancia de 6.24 u.a. Existe un pozo de 82.9 kcal/mol de profundidad a la distancia de 3.31 u.a. para el estado 3^2A_1 , el cual está diabáticamente correlacionado con los fragmentos separados $\text{Ga}^{2+}(^2S;5s^1) + \text{H}_2$. El cruce evitado que se presenta entre las superficies 2^2A_1 y 3^2A_1 en la región de distancias muy cortas no resulta significativo en el análisis de la reactividad.

Las poblaciones de Mulliken totales de valencia SCF para los estados basales de los complejos GaH_2 , GaH_2^+ y GaH_2^{2+} son (Ga:2.97,H:1.015), (Ga:2.12,H:0.94) y (Ga:1.33,H:0.84) respectivamente, a la distancia Ga- H_2 de 2 Å y manteniendo la distancia H-H sin relajar.

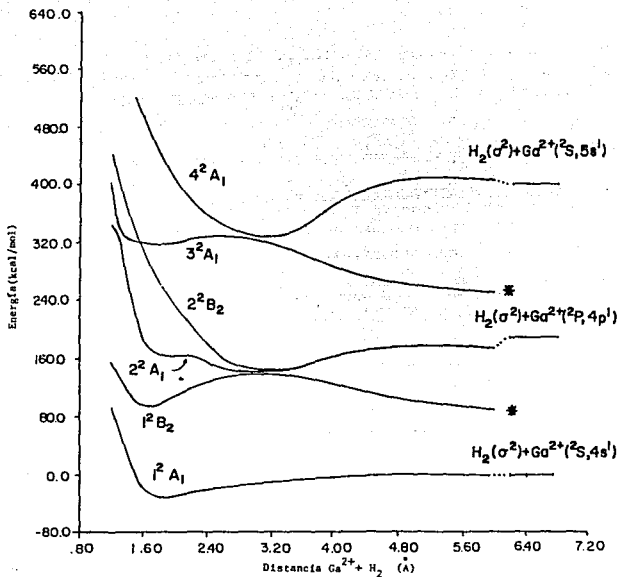


Figura 10. Superficies de energía potencial C_{2v} para cuatro de los estados electrónicos más bajos del CaH_2^{2+} como función de la distancia $\text{Ca}^{2+} - \text{H}_2$. (*) Estas curvas tienen como niveles asintóticos los fragmentos $\text{H}_2^+ + \text{Ca}^2+$ ($1^2P; 4s^1 4p^1$) y $\text{H}_2^+ + \text{Ca}^2+$ ($1^2S; 4s^1 5s^1$) para los estados moleculares 1^2B_2 y 3^2A_1 , respectivamente.

3.2 El mecanismo de reacción.

Ahora usando el primer mecanismo de interacción del modelo propuesto para las reacciones similares del Zn [52], discutiremos cada una de las reacciones estudiadas. Brevemente se recuerda que el mecanismo, el cual lleva a interacciones atractivas cuando se cumplen ambas condiciones, es:

(a) Una transferencia de carga desde el orbital enlazante σ de la molécula de hidrógeno hacia la subcapa s vacía o media llena del centro A; y

(b) una transferencia de carga desde el orbital p_y del centro A hacia el orbital antienlazante σ^* de la molécula de hidrógeno. (Ver figura 6).

Se han etiquetado cada una de las reacciones estudiadas de acuerdo a las configuraciones electrónicas de los fragmentos separados interactuantes.

3.2.1 Ga + H₂.

(1) ${}^2B_2(4p): 4s^2 4p_y^1 + \sigma^2$. Esta interacción es repulsiva debido a que el orbital 4s del Ga está doblemente ocupado, entonces, no es posible la transferencia de carga desde el orbital σ y no se cumple la condición (a) del mecanismo. Ahora, conforme se relaja la distancia H-H, el carácter repulsivo no se modifica puesto que no hay ningún cambio cualitativo en el traslape orbital que pudiera favorecer una estructura estable del GaH₂. La transferencia de carga desde el orbital 4p_y hacia el orbital molecular σ^* no es una condición suficiente para que la interacción sea atractiva.

(2) ${}^2A_1(4p): 4s^2 4p_z^1 + \sigma^2$. Aquí, cuando se mantiene la distancia H-H constante se obtiene una interacción repulsiva debido principalmente a que el orbital p_y está vacío y no es posible entonces la transferencia de carga al orbital σ^* del H₂, no se cumple la condición (b) del mecanismo. Conforme se relaja la distancia H-H, el carácter repulsivo se mantiene hasta que aparece el cruce evitado donde la configuración original $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^1$ se cambia a $1a_1^2 2a_1^1 1b_2^2$, la cual como ya se dijo, se origina a partir de los fragmentos

$\text{Ga}(^2\text{S}; 4\text{s}^1 4\text{p}^2) + \text{H}_2$. Entonces, se cumplen las dos condiciones del mecanismo y se forma una estructura angulada estable.

La configuración $1a_1^2 2a_1^1 1b_2^2$ del complejo angulado ($\theta = 114^\circ$) está relacionada con el segundo término ($^2\text{S}_{1/2}$) que surge de la configuración electrónica atómica $4\text{s}^1 4\text{p}^2$, la cual resuena con los estados del continuo de la serie par P generada a partir de la configuración electrónica atómica $4\text{s}^2 4\text{p}^1$ [69].

$(3)^2\text{A}_1(5\text{s}): 4\text{s}^2 5\text{s}^1 + \sigma^2$. En este caso, no se cumple la condición (b) puesto que no está ocupado el orbital p_y y no hay entonces transferencia de carga hacia el orbital σ^* del H_2 , produciéndose así una interacción repulsiva. Esta reacción demuestra que la transferencia de carga desde el orbital σ hacia el 5s simplemente ocupado del Ga no es una condición suficiente para originar una interacción atractiva. El cruce evitado que se produce con la superficie 3^2A_1 (figura 9) no resulta importante para esta curva, puesto que inmediatamente después vuelve a sufrir otro cruce evitado, ahora con el estado 1^2A_1 , después del cual permanece repulsiva. $(4)^2\text{B}_2(5\text{p}): 4\text{s}^2 5\text{p}^1 + \sigma^2$. Aunque aquí tenemos nuevamente un orbital p_y capaz de transferir carga al orbital σ^* del H_2 , obtenemos como en la reacción (1) una superficie de energía potencial repulsiva, tanto para cuando se mantiene fija la distancia H-H como cuando se permite la relajación. Se tiene una situación similar a la reacción (1) con el orbital s doblemente ocupado pero con un orbital p_y con una extensión espacial más grande, por lo que no se cumple la condición (a) del mecanismo y se origina una interacción repulsiva. Por otro lado, se podría considerar que el orbital 5s vacío podría aceptar carga del orbital molecular σ . Sin embargo, los cálculos realizados muestran a este orbital 5s acoplado al orbital σ^* , lo cual lleva a una interacción repulsiva.

El cambio de $n = 4$ a $n = 5$ en el número cuántico principal, produce una mayor desestabilización del orbital virtual 5s que la encontrada para el orbital virtual 4s en la reacción $\text{Zn}^+(^2\text{P}; 3\text{d}^{10} 4\text{p}_y^1) + \text{H}_2$. En donde es posible la transferencia de carga desde el orbital σ hacia el orbital virtual 4s generándose el complejo lineal estable, como ya se vió en el capítulo anterior.

3.2.2 $\text{Ga}^+ + \text{H}_2$.

En el caso de las reacciones del Ga^+ se tiene un comportamiento cualitativamente similar a aquella para el Zn neutro. Las curvas reportadas aquí pueden explicarse mediante los mismos argumentos usados en las reacciones del Zn y como se verá, estas últimas pueden complementarse con las nuevas características encontradas en Ga^+ . Excepto por la presencia de los orbitales 3d en la capa de valencia del Zn, los cuales se encuentra que no juegan un papel importante en el mecanismo de interacción, el Ga^+ tiene la misma configuración electrónica que el Zn neutro, (la capa 3d se toma en cuenta dentro del pseudopotencial para el caso del Ga).

(5) $^1A_1; 4s^2 + \sigma^2$. En esta reacción no se cumple ninguna condición del mecanismo ya que se tiene la subcapa s doblemente ocupada, y no está ocupado el orbital p_y . Esto da lugar, por lo tanto, a una interacción totalmente repulsiva. Sin embargo, la relajación de la distancia H-H modifica el carácter repulsivo de la curva, puesto que este estado sufre un cruce evitado con el estado 2^2A_1 , que proviene de los fragmentos $\text{Ga}^+(4s^2) + \text{H}_2(\sigma^{*2})$, lo cual lleva a un complejo lineal $^1\Sigma_g^+$.

Teniendo en cuenta esta última configuración asintótica, es claro que se preserva la naturaleza de las interacciones entre los orbitales atómicos, como lo prevee el mecanismo propuesto, es decir, el orbital 4s doblemente ocupado está acoplado con el orbital virtual σ enlazante del H_2 doblemente excitado y, por otro lado, el orbital virtual $4p_y$ del Ga^+ está acoplado con el orbital σ^* doblemente ocupado. Sin embargo, debido a que los orbitales donadores están vacíos y los aceptores llenos, aunque la interacción es atractiva, la estabilización del complejo lineal no rebasa el nivel de los fragmentos separados del estado basal del sistema reactivo.

(6,7) $^{3,1}B_2; 4p_y^1 + \sigma^2$. En estas superficies de energía potencial se cumplen ambas condiciones del mecanismo de interacción y cada una presenta un mínimo absoluto. La diferencia entre las dos reacciones con la misma configuración electrónica de los reactivos es que la mayor pérdida de energía de intercambio del triplete cuando se forma el enlace con el H_2 ocasiona una menor ganancia en energía, comparada con la del singulete, de acuerdo con los argumentos de Carter y Goddard [71].

Como en el caso del Zn, las estructuras anguladas óptimas después de la relajación del enlace H-H puede explicarse si se considera que el traslape entre los orbitales $4s$ y σ alcanza un máximo a cierta distancia Ga^+-H_2 , más allá de la cual la repulsión se vuelve importante, mientras que el traslape entre los orbitales $4p_y$ y σ^* no es óptima debido a la orientación del orbital $4p_y$.

3.2.3 $Ga^{2+} + H_2$.

El Ga^{2+} , que es isoelectrónico con el Zn^+ , presenta un comportamiento un tanto diferente con respecto a este último en sus reacciones con H_2 . Por un lado, los estados excitados atómicos son distintos para ambas especies. En el Ga^{2+} no se considera la subcapa $3d$ en la valencia que, para el caso del segundo estado excitado del Zn^+ , participa en el modelo de interacción de acuerdo con el segundo mecanismo propuesto. Además, las curvas correspondientes a la interacción con $H_2^+ + Ga^+$ presentan cruces evitados con las curvas de las reacciones $Ga^{2+} + H_2$ en el intervalo de distancias cortas, alterando así los canales de inserción del Ga^{2+} . Finalmente, la exacerbada electronegatividad del ión doblemente cargado Ga^{2+} con respecto al Ga neutro, hace que las interacciones electrostáticas se vuelvan cruciales en este caso, al lado de las interacciones covalentes.

Es necesario resaltar este último punto dada la naturaleza puramente covalente del modelo de interacción propuesto. Ya que aunque los efectos electrostáticos están presentes ciertamente en las reacciones $Zn^{2+} + H_2$ y aunque se señaló en ese caso la exacerbada electronegatividad del Zn^{2+} con respecto al Zn neutro, se pudieron racionalizar estas reacciones sin ninguna consideración electrostática.

(8) $1^2A_1; 4s^1 + \sigma^2$. Para esta reacción la condición (b) no se cumple debido a que no hay orbital p_y desde el cual se transfiera carga hacia el orbital molecular σ^* del H_2 . El hecho de que sin embargo se haya obtenido una curva atractiva puede entenderse como la mezcla de la interacción repulsiva covalente correspondiente, con la fuerte interacción atractiva electrostática del Ga^{2+} sobre el H_2 . Este tipo de comportamiento electrostático contra covalente ya ha sido

estudiado por Bauschlicher et al. para la interacción Nb^{2+} -alquenos [72], y para la interacción La^{2+} -alquenos [9].

Si el metal no estuviera doblemente cargado, el sólo cumplimiento de la condición (a) no produciría una curva atractiva, sin embargo, la atracción electrostática producida por el ion Ga^{2+} reemplaza el efecto atractivo producido por la condición (b) (ausente en este caso) del mecanismo de interacción propuesto. El resultado total es un pozo relativamente poco profundo a corta distancia (3.50 u.a.). El hecho de que el pozo se encuentre a corta distancia puede entenderse notando que la transferencia de carga desde el OM σ del H_2 al orbital 4s simplemente ocupado del galio, puede suceder solo en la región donde el traslape entre esos dos orbitales sea no despreciable.

Por lo tanto, se puede ver el estado basal atractivo 1^2A_1 como la superficie repulsiva covalente correspondiente, como se ha predicho, deformada por la interacción atractiva electrostática dada la gran electronegatividad del ion dipositivo Ga^{2+} , que en el intervalo de distancias cortas es corregida por el carácter repulsivo puramente covalente.

(9) $1^2B_2:4p_y^1 + \sigma^2$. En esta reacción se tiene que se cumplen las dos condiciones del mecanismo de interacción. Primero, el electrón en el orbital p_y puede transferir carga al orbital σ^* , y también el orbital σ puede transferir carga al orbital 4s vacío del Ga^{2+} que está en la misma capa que el orbital p_y . Además se tiene el efecto atractivo de una especie deficiente en electrones sobre el H_2 , lo que da lugar a un pozo más profundo.

La superficie atractiva resultante sufre un cruce evitado con la curva puramente repulsiva que surge de los fragmentos $Ga^+(1P;4s^14p_y^1) + H_2^+$. Ahora, el complejo estable se alcanza (recordar que la distancia H-H está fija en su valor de equilibrio) descendiendo por la superficie $2^2B_2(Ga^{2+}(^2P) + H_2)$ pero pasando a través de una transición no-adiabática hacia la curva $1^2B_2(Ga^+(^1P) + H_2^+)$ hasta alcanzar el mínimo absoluto.

(10) $2^2A_1:4p_z + \sigma^2$. Aquí, no se cumple la condición (b) del mecanismo, ya que está ocupado el orbital p_z desde el cual no puede haber transferencia de carga hacia el orbital σ^* , por la disposición espacial y por que son de simetrías diferentes, lo que originaría una interacción repulsiva.

Sin embargo, la forma de esta superficie puede racionalizarse de la siguiente manera: primero, esta curva es repulsiva de acuerdo con el carácter repulsivo de la interacción covalente y la estabilización del complejo se debe por un lado, como en el caso del estado 1^2A_1 , a la fuerte interacción atractiva electrostática del Ga^{2+} sobre el H_2 debido a la exacerbada electronegatividad del ion dpositivo. Por otro lado, la formación del hombro y del pozo a la distancia grande de 3.3 Å, debe ser consecuencia de un cruce evitado con la superficie (que no se cálculo) correspondiente de la reacción $Ga^*(^1P;4s^14p_z^1) + H_2^*(\sigma^1)$, la cual debe ser muy cercana a la superficie reportada $2^2B_2(Ga^*(^1P;4s^14p_y^1) + H_2^*(\sigma^1))$ en donde la única diferencia es que en la primera se ocupa el orbital p_z y en ésta se ocupa el orbital p_y .

Así, el pozo de esta curva es más bien del tipo de las superficies 2^2B_2 y 4^2A_1 formados por el cruce evitado de las superficies respectivas y el sistema en esos estados sufriría una transición no-adiabática hacia los fragmentos $Ga^+ + H_2^+$.

(11) $3^2A_1:5s^1 + \sigma^2$. Para esta reacción se tiene una situación similar a la de la reacción (8), con un sólo electrón en el orbital s pero con una extensión espacial mayor. El orbital donador σ puede entonces traslapar más con el orbital s más disperso en este caso, con la fuerza atractiva debida a la exacerbada electronegatividad del Ga^{2+} . Esto produce entonces un pozo más profundo con respecto al caso de la reacción (8) (el pozo se encuentra a 3.31 u.a. en lugar de 3.50 u.a.).

Aquí también se tiene, como en la reacción (9), una superficie desviada debido a un cruce evitado con la curva 4^2A_1 correspondiente a la reacción $Ga^*(^1S;4s^15s^1) + H_2^*(\sigma^1)$, como ya se mostró. Así, la estructura estable se alcanza después de una transición no-adiabática partiendo de los fragmentos separados $Ga^{2+}(^2S) + H_2$.

Debe mencionarse que las interesantes modificaciones en la naturaleza puramente covalente de la interacción, hechas por el carácter puramente electrostático de la interacción en las reacciones con el H_2^+ y por el carácter fuertemente atractivo del Ga^{2+} deficiente en electrones, da como resultado condiciones adicionales en el mecanismo modelo debido a que se ha tomado en cuenta una nueva variable, la carga de las especies insertantes. La idea original para la generalización de un mecanismo modelo de interacción surgió de la

riqueza del trabajo experimental, especialmente del de Armentrout [1,4,5] en donde todos los átomos están simplemente cargados, y a partir de los resultados de las reacciones $Zn^+ + H_2$. Entonces, se tiene una modificación del mecanismo dada una nueva situación, de la misma manera como se hizo para el caso del segundo mecanismo en las reacciones $Zn^{2+} + H_2$.

Por otro lado, la formación de la estructura estable lineal en el Ga^+ , en donde como ya se vió son los fragmentos $Ga^+(4s^2) + H_2(\sigma^{*2})$ los responsables de la estabilización, sugiere una generalización del modelo en el sentido de que la transferencia de carga puede ser en cualquier dirección. Es decir, desde el orbital σ hacia el $4s$ vacío o semi-lleno o desde el orbital $4s$ hacia el orbital σ vacío o semilleno; y por otro lado, desde el orbital p_y hacia el orbital σ^* vacío o desde el orbital σ^* hacia el orbital p_y vacío o semilleno.

Este último punto se ve reforzado por el hecho de que resultados recientes para la reacción de $B^+ + H_2$ [73], reportan también un complejo lineal estable BH_2^+ $^1\Sigma$ de capa cerrada con configuración $1a_1^2 1b_2^2$, el cual está correlacionado adiabáticamente con los fragmentos $B^+ + H_2$ a través de una barrera de 25 kcal/mol y con configuración electrónica $1a_1^2 2a_2^2$, de donde es clara la existencia de un cruce evitado (no reportado en esa referencia) con la superficie correspondiente proveniente de los fragmentos donde el H_2 está doblemente excitado. Además, como se verá en el siguiente capítulo, este hecho también puede explicar la estabilización de los complejos lineales de alta multiplicidad en las reacciones similares en los metales de transición.

Capítulo 4 Consecuencias.

Debido a que este trabajo está enmarcado dentro de un proyecto que engloba el estudio de la interacción de los metales de transición con la molécula de hidrógeno, los resultados obtenidos en esta parte del trabajo dan la oportunidad de ampliar el panorama que se tiene de esta interacción.

Por un lado, se tiene el hecho de que la formación de un complejo estable en la reacción $\text{Ga}^+ + \text{H}_2$ depende de un estado excitado del H_2 , y por otro lado, en los artículos más recientes se da más información y mejor organizada acerca de las configuraciones electrónicas de los complejos a lo largo de las superficies de potencial. Entonces es posible lograr una imagen más clara acerca de la naturaleza de la interacción $\text{M} + \text{H}_2$, así como del mecanismo de reacción involucrado.

Como el ejemplo que se usó en la introducción fué el del RuH_2^+ , trabajo realizado en nuestro grupo, entonces seguiremos ahora analizándolo con más información de la naturaleza de la interacción $\text{M} + \text{H}_2$.

Colmenares et al. [26] reportan la existencia de un complejo angulado estable $^5\text{A}_2$ para el RuH_2 ($\theta = 37^\circ$), el cual está adiabáticamente correlacionado con el estado $\text{Ru}(^5\text{F}; 4\text{d}^7 5\text{s}^1) + \text{H}_2(\sigma^2)$ de los fragmentos separados. Este resultado va en contra de los resultados de Balasubramanian y Wang [16], en donde todos los estados quintupletes presentan complejos estables lineales, después de remontar barreras de aproximadamente 35 kcal/mol, por ejemplo, para el caso del estado $^5\text{A}_2$. Estos complejos se encuentran aproximadamente 2 kcal/mol arriba del nivel de los fragmentos separados, mientras que el complejo angulado de Colmenares et al. [26] se estabiliza aproximadamente 10 kcal/mol con respecto a estos fragmentos.

Además, Das y Balasubramanian [17] reportan para todos los estados que calculan del RuH_2^+ , de manera más organizada y completa que en el caso del RuH_2 , las configuraciones a lo largo de las superficies de potencial, tanto para los puntos silla como para los complejos lineales. En especial, para los sextupletes análogos en comportamiento

a los quintupletes del RuH_2 , se reporta la estabilización hacia las estructuras lineales de las curvas originalmente repulsivas, como debida a cruces evitados por simetría con otras superficies provenientes de otros estados excitados. Se puede entonces dilucidar a partir de estas configuraciones electrónicas, el estado excitado de los fragmentos separados que dá origen a esas estructuras lineales.

Así, el hecho de que Balasubramanian y Wang [16] no encuentren un complejo $^5\text{A}_2$ angulado estable, puede explicarse si se considera que calcularon alguno de los otros dos estados $^5\text{A}_2$ de los tres posibles, correlacionados con el estado ($^5\text{F}; 4d^7 5s^1$) del Ru atómico en la simetría C_{2v} . Ellos no reportan la configuración electrónica para este estado. De los tres posibles quintupletes A_2 , sólo el calculado por Colmenares et al. [26] tiene el orbital $1b_2$ doblemente ocupado que es el que corresponde con el orbital d_{yz} atómico.

Esto muestra la importancia que tiene en el mecanismo de reacción involucrado, la transferencia de carga al orbital σ^* del H_2 desde el orbital d_{yz} del Ru. El hecho de que este orbital tenga que estar necesariamente doblemente ocupado para promover la estabilización del sistema se debe a que el carácter donador de los orbitales d frente a los orbitales σ y σ^* del H_2 también se encuentra en el orbital d_{z^2} . Es decir, el orbital σ del H_2 se enfrenta por un lado atractivamente con el orbital 5s simplemente ocupado pero además repulsivamente con el orbital d_{z^2} simple o doblemente ocupado.

La importancia de la transferencia de carga del orbital σ del H_2 hacia el orbital s vacío o simplemente ocupado, queda expresada en el carácter repulsivo de los tripletes del Ru con configuración $d^7 s^1$ y en el carácter atractivo de los tripletes que surgen de la configuración $d^8 s^0$, donde además debe tomarse en cuenta el carácter donador del orbital d_{z^2} (que siempre está al menos simplemente ocupado) y que en la simetría C_{2v} se hibridiza con el orbital s, creando un efecto aún más repulsivo contra el orbital σ . Por ejemplo, el estado $^3\text{A}_2$ adiabáticamente correlacionado con los fragmentos $\text{Ru}(^3\text{F}; d^7 s^1) + \text{H}_2$ es inicialmente repulsivo. Esto puede entenderse como debido a la repulsión que sufre la nube electrónica σ del H_2 por el híbrido (d_{z^2}, s), a pesar de que la transferencia de carga desde el orbital d_{yz} hacia el orbital antienlazante σ^* del H_2 se esté llevando a cabo. Entonces, debido al cruce evitado con la superficie atractiva que

proviene de los fragmentos $\text{Ru}(^3\text{F}; d^8 s^0) + \text{H}_2$, el sistema cambia bruscamente de carácter y configuración volviéndose atractivo; como esto ocurre a un ángulo muy pequeño, la barrera que se forma es prácticamente despreciable, como ya se ha mostrado. Este hecho podría sugerir que la configuración $d^7 s^1$ es atractiva por sí misma como sugieren Balasubramanian y Wang [16], y como sucede para el estado $^5\text{A}_2$. Este cambio de carácter de la superficie para volverse atractiva es debido a que la interacción atractiva (d_{yz}, σ^*) se complementa con la interacción atractiva (σ, s) con el orbital s vacío, y donde la repulsión (d_z, σ) queda rebasada. Por esto el canal más espontáneo es el que parte directamente del $\text{Ru}(d^8)$, en donde sólo hay que pasar por una transición no adiabática para alcanzar una estructura estable.

Entonces podemos concluir que la transferencia de carga $d_{yz} \rightarrow \sigma^*$ no es una condición suficiente para la formación del complejo angulado estable y que es necesaria la condición adicional de la transferencia de carga $\sigma \rightarrow s$, con el orbital s vacío para contrarrestar la repulsión ocasionada por el orbital d_z .

En el caso del estado $^5\text{A}_2$ adiabáticamente correlacionado con los fragmentos $\text{Ru}(^5\text{F}; d^7 s^1) + \text{H}_2$, se presenta sin embargo un pozo de aproximadamente 10 kcal/mol. Esto sugiere la preponderancia de la interacción (d_{yz}, σ^*): sin embargo, el pozo es poco profundo y se presenta en un ángulo agudo (37°) después del cual la superficie se vuelve fuertemente repulsiva; esto es debido a que la repulsión entre el orbital σ y el híbrido (d_z, s) se vuelve importante. Se puede decir entonces que este resultado no altera la imagen del mecanismo elucidado y parece más bien una excepción.

En relación con el resto de los quintupletes y con el $^5\text{A}_2$ inclusive, estos presentan cruces evitados con las superficies de otros estados excitados para dar lugar a los complejos lineales estables, como muestran Balasubramanian y Wang [16]. Esto se deduce de los cruces evitados reportados para los sextupletes del sistema RuH_2^+ , en donde Das y Balasubramanian [17] reportan las configuraciones de los puntos silla y para los complejos lineales, lo que no se tiene para el RuH_2 . Para el estado $^6\text{A}_1$ del RuH_2^+ se reporta por ejemplo, que el punto silla ($\vartheta = 42^\circ$) surge del cruce evitado de las superficies $^6\text{A}_1(1a_1^2 2a_1^2 3a_1^4 4a_1^1 1b_1^1 1b_1^1 1a_1^1)$ y $^6\text{A}_1(1a_1^2 2a_1^1 3a_1^1 1b_2^2 2b_1^1 1b_1^1)$. Se presenta además para este estado una estructura angulada estable ($\vartheta = 140^\circ$), la

cual está correlacionada adiabáticamente con los fragmentos $Ru^*(^6D; 4d^6 5s^1) + H_2(\sigma^2)$ que da origen a la primera de las configuraciones del complejo. A partir de la segunda configuración se puede sugerir, debido a que no existe ningún sextuplete d^7 , que se puebla el orbital $2b_2$ correlacionado con el orbital σ^* del H_2 y que se vacía el orbital $4a_1$ correlacionado con el orbital $5s$, y que el mínimo está correlacionado diabáticamente con los fragmentos $Ru^*(^4F; 4d^7) + H_2(\sigma^1 \sigma^{*1})$, en donde es ahora un estado excitado del H_2 el responsable de la formación de la estructura estable.

Capítulo 5 Conclusiones.

En este trabajo se determinaron las superficies de energía potencial para las reacciones $M + H_2$, $M^+ + H_2$ y $M^{2+} + H_2$, en donde $M = Zn, Ga$, para los estados electrónicos más bajos, el basal y los primeros excitados. Además, se explicó la naturaleza de la interacción para todas las reacciones con base en un modelo que se propone como una generalización de algunas ideas previas, usadas para explicar el enlace químico en sistemas $M + H_2$, en donde M es un centro metálico. La idea clave es el hecho experimental de que la reactividad de los iones M^+ depende de su configuración electrónica y no sólo de la multiplicidad de estado electrónico, o del momento angular total, o de la energía total. Esto queda demostrado en este trabajo.

Todas las interacciones atractivas covalentes, excepto aquellas en donde la componente electrostática atractiva se vuelve importante, se pueden explicar como una interacción a partir de los fragmentos separados en donde hay una donación de carga del orbital molecular σ de la molécula H_2 hacia el orbital s vacío o semivacío del centro metálico y, al mismo tiempo, una retrodonación de carga del orbital p_y metálico hacia el orbital molecular virtual σ^* del H_2 , hasta la formación de un complejo molecular estable. Este es el mecanismo de interacción propuesto para los casos donde participan las subcapas $4s$ y $4p$ del átomo metálico.

Para las reacciones del Zn^{2+} y el segundo estado excitado del Zn^+ , los orbitales metálicos interactuantes son los de las subcapas $4s$ y $3d$. Aquí, el orbital d_{yz} es ahora el que participa en la retrodonación de carga hacia el orbital σ^* del H_2 , en lugar del orbital p_y , constituyendo así, el segundo mecanismo del modelo de interacción.

La presencia de las curvas repulsivas, debido a la repulsión electrostática, provenientes de las reacciones $M^+ + H_2^+$, modificó los canales de reacción de la formación de los complejos estables del Ga^{2+} . Estos se alcanzan a través de las superficies que provienen de los fragmentos $Ga^{2+} + H_2$, sufriendo una transición no adiabática,

debido a un cruce evitado con las superficies correspondientes que provienen de los fragmentos $Ga^+ + H_2^+$. Para las reacciones correspondientes del Zn^{2+} estos cruces evitados se presentaron a distancias muy grandes y por tanto, no modifican los canales de reacción en las regiones donde la interacción covalente aparece.

La otra conclusión importante debida a la exacerbada electronegatividad del ión M^{2+} con respecto a la especie neutra, es la formación de estructuras estables debido a una combinación de las interacciones atractivas covalentes y electrostáticas. El caso más evidente de esta mezcla de fuerzas atractivas es el estado basal de Ga^{2+} , que de acuerdo con el modelo de interacción, produciría una superficie de potencial repulsiva, se estabiliza al acercarse la molécula de H_2 , a diferencia de las reacciones isoelectrónicas respectivas del $Cu(^2S;3d^{10}4s^1)$ y del $Zn(^2S;3d^{10}4s^1)$, en donde la interacción es repulsiva. Es decir, sólo hasta que la especie con la misma configuración electrónica está doblemente cargada, la interacción electrostática atractiva se vuelve importante. El hecho de que al relajar la distancia H-H, en el caso de las reacciones del Zn^{2+} , las curvas sean todas repulsivas indica que la fuerza atractiva para el caso de las reacciones con la distancia H-H fija en su posición de equilibrio, sea una mezcla covalente y electrostática y que el papel de la subcapa interna 3d es más bien despreciable.

Otro de los aspectos de suma importancia encontrado en la reacción del estado basal del Ga^+ , que pasó desapercibido en el caso isoelectrónico del estado basal del Zn neutro, es el hecho de que en la formación del complejo lineal estable, es un estado doblemente excitado del H_2 el responsable de la estabilización, proporcionando así un canal de reacción que parte de los fragmentos Ga^+ (en su estado basal) + H_2 doblemente excitado, el cual sufre una transición no adiabática con la superficie que proviene de $Ga^+ + H_2$ (ambos en su estado basal) antes de la formación del complejo lineal estable. La importancia de esta afirmación se extiende a los casos de los metales de transición, como se vio en el capítulo anterior, para explicar la formación de los complejos lineales de alta multiplicidad, no discutida hasta ahora.

En este caso hay una donación de carga desde el orbital σ^* doblemente ocupado del H_2 hacia el orbital metálico p_y , al mismo

tiempo, una retrodonación desde el orbital atómico $4s$ doblemente ocupado hacia el orbital molecular vacío σ del H_2 . Esto permitió hacer una generalización del mecanismo, en el sentido de que lo importante es que la interacción covalente sea favorable sin importar qué orbitales sean donadores y cuáles receptores. Es claro que esto se considera desde el punto de vista de la reactividad de los fragmentos separados, por supuesto la formación de los enlaces químicos respectivos modifica el tamaño y la forma de los orbitales dentro de las simetrías correspondientes, a más de presentarse las hibridaciones relacionadas conforme se alcanza la estructura estable.

A este respecto, se tiene proyectado realizar el cálculo de las superficies para el Zn neutro y para los quintupletes del Ru tomando en cuenta este estado doblemente excitado del H_2 , que no se ha realizado a la fecha.

Otra característica de las reacciones del Ga que corroboran la afirmación de que la reactividad está determinada por la configuración electrónica de las especies reactivas, la cual está ahora sustentada por el modelo de interacción que se propone en este trabajo, es el del estado basal del complejo angulado GaH_2 ; este está correlacionado diabáticamente con un estado excitado en el continuo, es decir un estado de autoionización más allá del potencial de ionización del Ga neutro, lo cual demuestra la importancia de que los fragmentos estén en la configuración electrónica reactiva, con la cual queda determinada la multiplicidad, el momento angular total y la energía total.

Finalmente, el comportamiento reportado en resultados recientes de las reacciones del Tl, Tl^+ , In e In^+ [41], y por otro lado del B [73], todas con H_2 , es el esperado de acuerdo al mecanismo de interacción desarrollado.

APENDICE 1 Los detalles del cálculo.

En la primer parte de este trabajo se estudiaron tres estados, el basal y los dos primeros excitados, para las reacciones siguientes, $Zn + H_2$, $Zn^+ + H_2$ y $Zn^{2+} + H_2$. En la segunda parte, se estudiaron las reacciones $Ga + H_2$, $Ga^+ + H_2$ y $Ga^{2+} + H_2$, también para los tres primeros estados de cada caso. Para esto, se calcularon las superficies de energía potencial correspondientes a dichos estados, dentro de las simetrías del grupo C_{2v} para el ataque lateral a H_2 por la especie M (Zn,Ga). Primero, se varía la distancia de M a la molécula de hidrógeno, manteniendo la distancia H-H fija en su valor de equilibrio (1.41 u.a.). Después, manteniendo fija la distancia M-H optimizada previamente, se permite la relajación del enlace H-H hasta su valor óptimo.

Todos los cálculos realizados son del tipo ab initio con interacción de configuraciones multireferencial perturbativa y usando la aproximación de pseudopotenciales; esto se abrevia como MCSCF+MRCI-MP2 con pseudopotenciales. Esto es, se hicieron cálculos del tipo campo autoconsistente (SCF) para los estados basales de capa cerrada y del tipo campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF) para los estados excitados y para los estados basales de capa abierta, todos seguidos de cálculos de interacción de configuraciones multireferenciales (MRCI) más la contribución perturbativa a segundo orden.

Para los cálculos SCF se utilizó el programa PSHF, el cual es una versión modificada del programa HONDO que utiliza el método de pseudopotenciales de Durand y Barthelat [63]. Para el átomo de Zn se tratan sólo los 12 electrones de valencia ($3d^{10}4s^2$), y el efecto del carozo de [Ar] se representa por los parámetros del pseudopotencial, reportados por Boutellier et al. [65]. En el caso del Ga se tienen 3 electrones de valencia ($4s^24p^1$), con un carozo [Ar] $3d^{10}$, cuyo pseudopotencial también está reportado en [65].

En la descripción de partida de los electrones de valencia, se utilizan conjuntos de funciones base tipo gaussiano. Para el Zn se usó

la base (31/11/41), donde los exponentes y coeficientes s y d se tomaron de los conjuntos base de Hurley et al. [66], aumentados con los dos orbitales p difusos de Wachters [67]. Esto último, es debido a que los estados excitados del Zn que se estudian involucran la capa 4p simplemente ocupada. En el caso del Ga se utilizó el conjunto base (211/211/1) original de Hurley et al. [66], aumentado con un orbital difuso s, uno p, y una función de polarización tipo d, tomados de Kim et al. [68]. Aquí, la adición de estas funciones extra es fundamental, ya que tener estados excitados en el Ga implica cambiar incluso el número cuántico principal, con respecto al estado basal. En los átomos de hidrógeno, se utilizó el conjunto de funciones base de Duijneveldt [74], aumentado con una función de polarización p con exponente optimizado de 0.68.

Las diferencias de energía calculadas con estos conjuntos de funciones base, para las partes bajas de los espectros atómicos del Zn y Ga, concuerdan bien con las obtenidas experimentalmente [69]. En las tablas 1 y 2 se muestran estas energías relativas, con respecto al estado fundamental, para el Zn y Ga respectivamente. Las energías calculadas son para ZnH_2 y GaH_2 respectivamente, con M separado una distancia de 6 Å de la molécula de hidrógeno.

Tabla 1

Energías relativas (kcal/mol) de los primeros tres estados atómicos del Zn.

| Configuración | Estado | Calculadas | Exp. |
|-------------------|--------|----------------|--------|
| $3d^{10}4s^2$ | 1S | (-40516.55 ua) | 0.0 |
| $3d^{10}4s^14p^1$ | 3P | 94.01 | 93.49 |
| $3d^{10}4s^14p^1$ | 1P | 151.94 | 133.65 |

Tabla 2

Energías relativas (kcal/mol) de los primeros tres estados atómicos del Ga.

| Configuración | Estado | Calculadas | Exp. |
|---------------|--------|---------------|-------|
| $4s^24p^1$ | 2P | (-2001.92 ua) | 0.0 |
| $4s^25s^1$ | 2S | 69.57 | 68.99 |
| $4s^25p^1$ | 2P | 91.88 | 92.84 |

Los orbitales moleculares óptimos que se usaron en el tratamiento MRCI se determinaron con el algoritmo MCSCF [75]. Se encontró que aún para un número pequeño de configuraciones, nunca más que dos, producían orbitales moleculares bastante buenos para usarse en los cálculos MRCI. Estos últimos, se llevaron a cabo con el programa CIPSI [64,70] en su versión de tres clases.

Los cálculos MRCI son tanto variacionales como perturbativos Møller-Plesset a segundo orden (MP2). Primero, se diagonaliza un espacio de referencia S , como se vio en la sección 1.11, que contiene un número NCF de determinantes y éste es usado para generar el espacio perturbativo P . Después, con un espacio aumentado $S + M$ se obtiene una mejor energía variacional, pero ya no se generan más determinantes para el espacio perturbativo P , que ya está fijo. Finalmente, debido a que M es un subconjunto de P , es decir, está compuesto por los determinantes en P con los coeficientes MP2 más grandes, debe restarse la contribución de M de la energía perturbativa calculada originalmente para P . En los cálculos realizados, las tres clases de determinantes S , M y P contienen aproximadamente 50, 5000, y medio millón de determinantes respectivamente.

En la práctica, el tamaño del espacio de referencia S es determinada por la norma de la parte perturbativa resultante de la función de onda. El cociente de la norma de M /norma de P está relacionado estrechamente con el cociente de las contribuciones a la energía total perturbativa/variacional y fué usado como una medida de la calidad relativa de la descripción de todos los estados estudiados.

Referencias.

- [1] P.B. Armentrout, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1990, 9, 115.
- [2] D.W. Bail, Z.H. Kafafi, R.H. Hauge y J.L. Margrave, *J. Am. Chem.Soc.* 1986, 108, 6621.
- [3] G.A. Ozin, J.G. McCaffrey y J.M. Parnis, *Angew. Chem. Int. Ed.Engl.* 1986, 25, 1072;
R.L. Rubinovitz y E.R. Nixon, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 1940.
- [4] P.B. Armentrout, *Science* 1991, 251, 175.
- [5] J.L. Elkind y P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 5626.
- [6] R. Georgiadis y P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 7060.
- [7] W.H. Breckenridge, *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 21.
- [8] J.M. Parnis y G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 1204; 1989, 93, 1215; 1989, 93, 1220.
- [9] C.W. Bauschlicher Jr., y S.R. Langhoff, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1990, 9, 149.
- [10] J. Anglada, P.J. Bruna y F. Grein, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 6732.
- [11] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* 1987, 87(5), 2800.
- [12] K. Balasubramanian y D. Liao, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 6259.
- [13] K. Balasubramanian, P.Y. Feng y M.Z. Liao, *J. Chem. Phys.* 1988, 88(11), 6955.
- [14] K. Balasubramanian y C. Ravimohan, *Chem. Phys. Lett.* 1988, 145(1), 39.
- [15] K. Balasubramanian y Ch. Ravimohan, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 4490.
- [16] K. Balasubramanian y Z. Wang, *J. Chem. Phys.* 1989, 91(12), 7761.
- [17] K.K. Das y K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* 1990, 92(11), 6697.
- [18] J.Z. Wang, K.K. Das y K. Balasubramanian, *Mol. Phys.* 1990, 69(1), 147.
- [19] K. Balasubramanian y D. Dai, *J. Chem. Phys.* 1990, 93(10), 7243.
- [20] K.K. Das y K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 42.
- [21] K.K. Das y K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* 1991, 94(5), 3722.
- [22] D. Dai y K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* 1991, 95(6) 4284.
- [23] D. Dai y K. Balasubramanian, *Chem Phys Lett.* 1991, 185(5), 165.

- [24] K. Balasubramanian, Chem. Phys. Lett. 1986, 127(6), 585.
- [25] M.T. Nguyen, M.A. McGinn y N.J. Fitzpatrick, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1986, 82, 69.
- [26] F. Colmenares-Landín, S. Castillo, J.M. Martínez-Magadán, O. Novaro y E. Poulain, Chem. Phys. Lett. 1992, 189(4-5), 378.
- [27] M. Blomberg, V. Brandemark, L. Patterson y P.E. Siegbahn, Int. J. Quant. Chem. 1983, 23, 855.
- [28] A. Sevin y P. Chaquin, Nouv. J. Chim. 1983, 7, 353.
- [29] H. Nakatsuji y M. Hada, Croat. Chim. Acta, 1984, 57, 1371.
- [30] O. Novaro, J. García-Prieto, E. Poulain y M.E. Ruiz, THEOCHEM, 1986, 135, 79.
- [31] K. Balasubramanian, Chem. Phys. Lett. 1987, 135, 288.
- [32] J. García-Prieto, M.E. Ruiz y O. Novaro, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 5635.
- [33] A. Bernier y P. Millié, Chem. Phys. Lett. 1987, 134(3), 245.
- [34] R.P. Blickensderfer, K.D. Jordan, N.A. Adams y W.H. Breckenridge, J. Phys. Chem. 1982, 86, 1930.
- [35] R.A. Poirier, M.R. Peterson y M. Menzinger, J. Chem. Phys. 1983, 78(7), 4592.
- [36] P. Chaquin, A. Sevin y H. Yu, J. Phys. Chem. 1985, 89, 2813.
- [37] L.G.M. Pettersson y P.E.M. Siegbahn, Chem. Phys. 1986, 105, 355.
- [38] K. Balasubramanian y M.Z. Liao, J. Phys. Chem. 1988, 92, 4595.
- [39] K. Balasubramanian, Chem. Phys. Lett. 1989, 164(2,3), 231.
- [40] J.P. Gu, F. Kong, M.B. Huang y S.H. Liu, J. Mol. Struct. (Theochem) 1991, 228, 87.
- [41] K. Balasubramanian y J.X. Tao, J. Chem. Phys. 1991, 94(4), 3000.
- [42] K. Balasubramanian, J. Phys. Chem. 1989, 93, 6585.
- [43] P. Pyykkö, Chem. Rev. 1988, 88, 563.
- [44] E. Poulain, J. García-Prieto, M.A. Ruiz y O. Novaro, Int. J. Quantum Chem. 1986, 29, 1181.
- [45] K. Balasubramanian y Z. Ma, J. Phys. Chem. 1991, 95(24), 9794.
- [46] M.R.A. Blomberg y P.E.M. Siegbahn, J. Chem. Phys. 1983, 78(9), 5682.
- [47] P.E.M. Siegbahn y M.R.A. Blomberg, J. Phys. Chem., 1984, 81(3), 1373.
- [48] J.B. Schilling, W.A. Goddard III y J.L. Beauchamp, J. Phys. Chem., 1987, 91(17), 4471.

- [49] C. Jarque y O. Novaro, M.E. Ruiz y J. Garcia-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108(12), 3507.
- [50] E. Poulain, F. Colmenares, S. Castillo y O. Novaro, *THEOCHEM*, 1990, 210, 337.
- [51] M.E. Ruiz, J. Garcia-Prieto y O. Novaro, *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 1529; J. Garcia-Prieto, M.E. Ruiz, E. Poulain, G.A. Ozin y O. Novaro, *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 5920.
- [52] J.M. Martínez-Magadán, A. Ramírez-Solis y O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 186(1), 107.
- [53] J.M. Martínez-Magadán, A. Ramírez-Solis y O. Novaro, *Int. J. Quantum Chem.*, en prensa.
- [54] M.L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112(7), 2601.
- [55] P. Pyykkö, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.2*, 1979, 75, 1256.
- [56] J.B. Schilling, W.A. Goddard III y J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 582;
J.B. Schilling, W.A. Goddard III y J.L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 5616;
R.R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 4385.
- [57] S.A. Mitchell, P.A. Hackett, D.M. Rayner y M. Flood, *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 6852.
- [58] J.M. Parnis y G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 1220.
- [59] A. Szabo y N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, 1a. edición, revisada, 1989.
- [60] I.N. Levine, *Química Cuántica*, Editorial AC, Madrid, 1977.
- [61] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schlegel y J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley, New York, 1986.
- [62] A. Ramírez Solis, Tesis Doctoral, Université Paul Sabtier, Toulouse, 1990.
- [63] Ph. Durand y J.C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta.* 1975, 38, 283;
J.C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, *Mol. Phys.* 1977, 33, 179;
J.C. Barthelat y Ph. Durand, *Gazz. Chim. Ital.* 1978, 108, 255;
M. Péliissier y Ph. Durand, *Theor. Chim. Acta.* 1980, 55, 43.
- [64] S. Evangelisti, J.P. Daudey y J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* 1983, 75, 91.
- [65] Y. Bouteiller, C. Mijoule, M. Nizam, J.C. Barthelat, J.P. Daudey, M. Péliissier y B. Silvi, *Mol. Phys.* 1988, 65, 295.

- [66] M.M. Hurley, L. Fernández Pacios, P.A. Christiansen, R.B. Ross y W.C. Ermler, J. Chem. Phys. 1986, 84, 6840.
- [67] A.J.H. Wachters, J. Chem. Phys. 1970, 52, 1033.
- [68] G.B. Kim y K. Balasubramanian, J. Mol. Spect. 1989, 134, 412.
- [69] C. Moore, Atomic Energy Levels, NBS Circular No. 467 (USGPO, Washington, 1971).
- [70] B. Huron, P. Rancurel y J.P. Malrieu, Chem. Phys. 1983, 58, 5745.
- [71] E.A. Carter y W.A. Goddard III, J. Phys. Chem. 1988, 92, 5679.
- [72] C.W. Bauschlicher, Jr., S.R. Langhoff y H. Partridge, J. Phys. Chem. 1991, 95(16), 6191.
- [73] J. Nichols, M. Gutowsky, S.J. Cole y J. Simons, J. Phys. Chem. 1992, 96(2), 644.
- [74] F.B. Van Duijneveldt, IBM Res. Rep. RJ 1971, 945.
- [75] Programa escrito por R. Carbó, M. Pélissier, J. Rubio y J.P. Daudey, basado en el algoritmo de las rotaciones elementales de Jacobi (EJR).