



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

ESTUDIO Y PREDICCIÓN DE ACIDEZ EN CUMULOS TIPO ZEOLITAS USANDO LA TEORIA DEL PROPAGADOR ELECTRONICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRO EN FISICOQUIMICA (METODOS Y METROLOGIA)

P R E S E N T A :

ITALO JOSE MENCONI CARDIN

DIRECTOR DE TESIS: DR. RICARDO GAITAN LOZANO. CODIRECTORA DE TESIS: DRA. ESTHER AGACINO VALDEZ.

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO.

2002

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

DEDICATORIAS

Quiero pedirles a todos mis más humildes disculpas, pues recientemente hemos perdido la presencia de papá en la familia por lo que quiero dedicarle enteramente esta tesis a RENATO, pues no pude darle el gusto de ver en esta ocasión como su hijo mayor lograba llegar a una meta en la que él me aliento constantemente recordándome siempre que no me rindiera. Sin embargo, agradezco profundamente el gran apoyo de mis dos asesores: Dr. Ricardo Gaitán Lozano y la Dra. Esther Agacino Valdéz pues con su paciencia, dedicación y correcta dirección he logrado el buen término de este aporte a la ciencia y a los que quieran o tengan la curiosidad de seguir con esta línea de investigación. Finalmente no puedo dejar esta página sin mencionar lo cuan importante ha sido el apoyo de la mujer que amo, pues quien sabe donde estaría yo si ella no hubiese estado a mi lado durante todos estos años y en esta etapa tan pesada y densa, te amo Ana Luisa, gracias.

GRACIAS A TODOS POR SU ENTERA COMPRESIÓN

Renato

Si bien es cierto que tuvimos el tiempo suficiente para despedirnos en todo ese proceso por el que pasaste, quedaron algunas cosas que no logre darte y decirte en ese momento, pues cada vez que deseaba decírtelo no podía.

Viejo, fuiste, eres y serás el mejor amigo que en este mundo haya podido encontrar.

Jamás tuve una guía tan acertada como lo fueron tus palabras en su correcto momento con el suficiente calibre y de la manera más acertada.

Puedes estar tranquilo, pues tus enseñanzas y tu sabiduría las guardaré con sumo respeto y profunda admiración.

Es cierto que te extraño de manera que no veas como!!, pero cuando entro en tal estado, lejos de entristecerme recuerdo que ahora estas en un lugar sereno, lleno de paz, escuchando la mejor música y deleitándote con el mejor fútbol al mismo tiempo degustando de manjares angelicales al lado del padre.

Viejo!!! Gracias por todo!!!!

Con todo mi amor, tu hijo

ITALO

Índice

Introducción	I
Objetivos Generales	III
Objetivos Particulares	IV
Capítulo 1. Ondas asociadas al movimiento corpuscular.	
1.1 Introducción	1
1.2 La partícula libre	6
1.3 La Normalización de Born.	8
1.4 El Propagador de la Partícula Libre	11
1.5 Funciones de Green y función de δ de Dirac.	14
Capítulo 2. Teoría del Propagador Electrónico.	
2.1 Notación de Dirac	25
2.2 Espacio Vectorial. Los vectores Ket.	25
2.2.1 Espacio dual. Los Vectores Bra.	26
2.3 Operadores a , a^+ y N . Creación y Aniquilación de partículas.	28
2.4 Significado físico.	30
2.5 Ecuación de Dyson.	47
Capítulo 3. Zeolitas: Estructura y actividad catalítica	
3.1 Generalidades	52
3.2 Zeolitas Sintéticas.	56
3.3 Túneles y Canales.	58

3.4	Zeolitas como catalizadores.	59
3.5	Tratamiento teórico de la acidez en Zeolitas	61
3.6	Correlación de las energías de protonación con otras magnitudes.	63

Capítulo 4. Parte Computacional.

4.1	Metodología	64
4.2	Optimización de Geometrías.	65

Capítulo 5. Discusión. y Análisis de Resultados.

5.1	Predicción de la acidez a partir de índices energéticos	66
5.2	Orbitales de Dyson y predicciones de acidez	71
5.3	Predicciones de acidez en cúmulos de Si /Al	80
5.4	Anillos de 4, 6 y 12 miembros en zeolitas	81
5.5	Predicciones de acidez en anillos tipo zeolita	83
5.6	Conclusiones	87

Apéndice A. Teorema de Koopmans	91
Apéndice B. Derivación para las aproximaciones de Tamm-Dancoff (TDA) para el operador $2p$-H. Modelo de expansión en el subespacio del complemento ortogonal.	94
Apéndice C. Algoritmo OVGf	97
Bibliografía.	98

Introducción

Han sido muchos los métodos matemáticos dentro de la mecánica cuántica que se han publicado en la literatura física, química y computacional para estudiar diversos aspectos de sistemas químicos de interés. Entre los métodos más utilizados están aquellos que involucran cálculos a nivel semiempírico, ab initio, desde Hartree-Fock hasta los que están basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad. Por otro lado dentro, del área de la química cuántica es bien sabido que la Teoría Orbital Molecular reposa básicamente en ella. Los métodos de estudio de orbitales moleculares vía ab initio, rutinariamente se efectúan a través de cálculos de Hartree-Fock (HF), o en campos auto consistentes en el cual los algoritmos conllevan la dificultad numérica de este tipo de computo. Por otro lado la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) contiene propiedades similares pero propone una teoría alterna de enlace para un electrón. Sin embargo, la Teoría Orbital Molecular contiene una limitación intrínseca en el sentido de que no incluye la correlación electrónica.

Las técnicas empleadas por los métodos perturbativos para muchos cuerpos o los métodos de cúmulos acoplados que contemplan la inclusión de los efectos debidos a la correlación de la energía sugieren un camino alternativo en el estudio de átomos y moléculas. La Teoría de Propagador Electrónico en su formalismo, las energías de ionización y la afinidad electrónica son la contraparte de las

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

energías de los orbitales moleculares canónicos y son generalizados por los orbitales de Dyson. Esta teoría se ha utilizado, hasta el día de hoy, en estudios de átomos y moléculas en los cuales se tienen evidencias experimentales de sus espectros fotoelectrónicos. No se conocen reportes experimentales en los cuales la Teoría del Propagador Electrónico haya sido aplicada para analizar el comportamiento del factor de correlación electrónica asociado a la reactividad química en sistemas de interés. Es entonces el motivo de esta tesis estudiar el comportamiento de esta teoría enfrentándola con aspectos teóricos de interés químicos como lo es la acidez. Conjuntamente con esta idea, surge la visión de aplicar la asociación de la Acidez-Teoría del Propagador a sistemas tipo Zeolitas tanto a nivel de sus cúmulos así como de sus anillos más representativos. Ha saber, no se conoce ninguna aplicación de esta teoría para la predicción de los posibles sitios ácidos que presentan las Zeolitas, pues estas han sido estudiadas mediante otros niveles de teoría diferentes arrojando la evidencia de que éstas se pueden comportar como ácidos de Lewis o bien como ácidos de Brønsted.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Objetivo General

Efectuar un estudio teórico en cúmulos y anillos de Zeolitas aplicando la Teoría del Propagador Electrónico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Objetivo Particular

Predecir la Acidez en cúmulos y anillos de Zeolitas aplicando la Teoría del Propagador Electrónico analizando los orbitales canónicos de Dyson.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo uno

Ondas asociadas al movimiento corpuscular.

1.1 Introducción

La gran importancia que tuvieron los trabajos de Planck y Bohr estimuló tanto la investigación de la estructura atómica que con el paso del tiempo y su correspondiente desarrollo condujeron hasta la mecánica matricial de Heisenberg, Born y Jordan. Estos trabajos son la primera forma que adopta la mecánica cuántica moderna¹⁻². Predominantemente atrajeron la atención de investigadores de la talla de Einstein y Sommerfeld entre otros para resolver aquellos problemas que involucraban el primer postulado de Bohr, es decir las reglas de cuantización y la determinación de la intensidad de las líneas de emisión previamente observadas¹.

El problema de las reglas de cuantización fue abordado por Heisenberg quien propone abandonar totalmente la descripción clásica². Para definir lo observable y sus relaciones, Heisenberg usó la mecánica clásica como guía y con estos elementos fue capaz de construir una nueva teoría abstracta basada en representaciones cuánticas de las correspondientes variables clásicas.

Al poco tiempo con los trabajos de Born y Jordan la teoría propuesta por Heisenberg toma la forma de mecánica cuántica matricial la cual es rigurosa y elegante, ya que en ella las variables dinámicas son identificadas como matrices⁴⁻⁶.

De manera simultánea pero independiente a partir de los trabajos de Louis de Broglie³, Erwin Schrödinger¹ propone en 1926 una visión ondulatoria de la mecánica cuántica moderna llamada mecánica ondulatoria. Dicha mecánica ondulatoria planteada primeramente por de Broglie y después por Schrödinger^{1,3} es la misma teoría física que la mecánica matricial, formulada en términos de una ecuación diferencial. Es decir son dos versiones diferentes pero matemáticamente equivalentes como lo demostró el mismo Schrödinger, y la preferencia por una versión u otra es esencialmente una cuestión meramente metodológica. P.A.M. Dirac^{7,8} construye una mecánica cuántica general que incorpora las versiones específicas de Heisenberg y Schrödinger como formulaciones particulares, reformulando la mecánica cuántica en términos algebraicos muy generales y abstractos. Posteriormente por von Neuman la reformula en términos de vectores en un espacio de Hilbert⁴ transformando la teoría en un algoritmo algebraico.

Atraído por la teoría corpuscular de Einstein, de Broglie inicia una serie de trabajos que lo condujeron a pensar en la necesidad de asociar al corpúsculo luminoso un fenómeno periódico cuya frecuencia coincidiría con la frecuencia de radiación. Con base en los principios relativistas y la elaboración paulatina de esta idea intuyó la posibilidad de asociar a cada partícula una onda³.

Usando la relación fundamental $\lambda\nu = c$ y la ecuación de energía de un fotón en la forma

$$\lambda = \frac{h}{p}, E = h\nu \quad (1)$$

observamos que estas ecuaciones relacionan los parámetros ondulatorios del campo electromagnético λ y ν con las parámetros mecánicos del fotón p y E respectivamente, sin embargo no contienen los elementos específicos característicos del fotón por lo que surge la posibilidad de considerarlas como fórmulas que describen en general las propiedades de una onda asociada al movimiento de un corpúsculo con impulso p y energía E conociéndose este postulado como *longitud de onda de de Broglie*¹. Independiente Einstein llegó por un camino alternativo a una conclusión similar². La exitosa teoría descrita por de Broglie de las ondas de fase asociadas a los electrones en movimiento conjuntamente con la proposición de Einstein sobre las propiedades ondulatorias de las moléculas de un gas ideal encaminaron a Erwin Schrödinger a la descripción correcta del movimiento de los electrones mediante una ecuación de onda que sustituyo a las ecuaciones de la mecánica newtoniana¹. En la ecuación (1) donde se introduce la relación fundamental descrita por de Broglie se sintetiza el conocimiento sobre el comportamiento de los sistemas atómicos³.

Es bien sabido que el electrón puede manifestar propiedades ondulatorias generando fenómenos de difracción e interferencia o manifestarse como corpúsculos simples como lo observado por Thomson en el descubrimiento del electrón o la dispersión observada por Compton. Así entonces surge la pregunta ¿Cuándo se manifiestan las propiedades ondulatorias o corpusculares del electrón?. Veamos un experimento en donde se plantean 4 casos en los cuales se hace pasar a través de una rejilla una distribución de partículas.

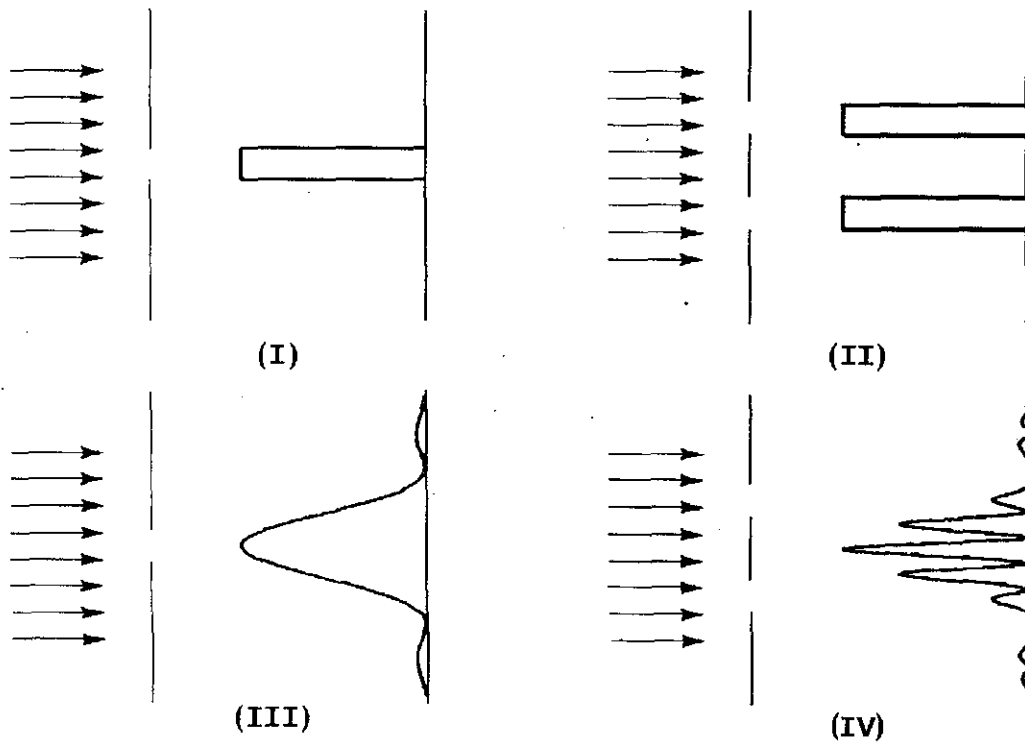


Figura 1: Distribución de partículas en una pantalla luego atravesar un obturador con una o varias rendijas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se han lanzado partículas pequeñas hacia una pantalla en la que éstas son registradas (I y II); todas las partículas son enviadas en la misma dirección y con la misma velocidad, formando una luz con densidad uniforme (I). La distribución casi rectangular de las partículas detectadas y registradas en la pantalla se debe a que la placa interpuesta no afecta las partículas que pasan por la ranura, sino sólo a las que rozan los bordes, por esta misma razón, si en vez de una placa hubieran varias rendijas cercanas, obtendríamos en la pantalla una proyección prácticamente exacta de cada una de ellas (II). Si tapamos o destapamos la rejilla dejará de formarse el espectro o se forma el correspondiente cúmulo de partículas en la pantalla, sin que se afecte el resto de la distribución. Realizando nuevamente el experimento, pero ahora empleando electrones y cubriendo la pantalla con un material que los registre, el resultado observado sería sorprendentemente diferente. Para una sola rendija (III), la curva de distribución de electrones resulta mucho más suave que en el caso anterior con un máximo central grande y una serie de máximos secundarios. Si abriéramos más rendijas igualmente cercanas, se produce una distribución mucho más complicada, con una serie de máximos y mínimos muy notables y cuyo número excede bastante al número de rejillas. Observamos entonces que en el caso de la distribución de electrones en la pantalla sigue un patrón de difracción, análogo al que se obtendría para un tercer experimento en el que se utilizaría una luz monocromática (longitud de onda definida). Como los corpúsculos no pueden interferir destructivamente (sería

imposible disminuir el número de corpusculos si se agregasen otros), el fenómeno observado con los electrones no puede explicarse en un lenguaje puramente corpuscular. Debido a lo antes descrito, se considera que los experimentos de este tipo evidencian, de manera conveniente, las propiedades ondulatorias de los electrones. Variantes de este experimento con fotones han sido realizadas por diversos autores ¹¹.

1.2. La partícula libre

El problema cuántico más simple descrito en la literatura es el de la partícula libre ³⁻¹⁰. Para el caso estacionario unidimensional, en la que el conjunto de partículas poseen la misma energía, la ecuación de Schrödinger tiene la forma

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\varphi = 0 \quad (2)$$

En términos de un vector de onda \mathbf{k} , asociado a la onda de Broglie

$$\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right) \quad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \quad (3)$$

y cuyo cuadrado de la magnitud está dado por

$$\vec{k}^2 = \frac{\vec{p}^2}{\hbar^2} = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (4)$$

la ecuación de Schrödinger adopta la forma

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + k^2\varphi = 0 \quad (4)$$

cuya solución general es

$$\varphi = Ae^{ikx} + B^{-ikx} \quad (5)$$

dónde A y B son constantes que pueden depender de \mathbf{k} . Por otro lado, partiendo de la ecuación general de onda

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (6)$$

y tratando de darle una forma adecuada a la ecuación (6), donde v representa la velocidad de propagación de la onda, $v = \lambda \nu = \frac{\lambda \omega}{2\pi}$ se llega a una ecuación para una onda estacionaria que podemos escribir en la forma

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega t} \varphi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Una vez observado esta situación y tomando la ecuación (4) podemos escribir entonces la solución completa de (5) incluyendo la parte temporal:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{-i(\omega t - kx)} + Be^{-i(\omega t + kx)} \quad (8)$$

El primer término del miembro derecho representa una onda plana que se propaga hacia la derecha con velocidad de fase $v_f = \omega/k$; la onda del segundo término se propaga hacia la izquierda ¹². Haciendo $B=0$ y restringiéndonos al caso de partículas que se mueven hacia la derecha la ecuación (8) queda en la forma

$$\psi = Ae^{-i\omega t + ikx} \dots (9)$$

1.3. La Normalización de Born.

Consideremos que el espacio en el que se propaga la onda plana posee propiedades de periodicidad, es decir, se le puede concebir como un conjunto de cajas iguales, una al lado de la otra, dentro de cada una de las cuales se repite precisamente lo que pasa en el laboratorio ³. En la normalización de Born las cajas son consideradas de forma cúbica, de arista L , llamados **cubo de normalización**. En los cálculos se hace L tender al infinito. Para el caso unidimensional, la condición de periodicidad se escribe como

$$\varphi(x) = \varphi(x+L) \quad (10)$$

e introduciendo la expresión para la onda plana expresada por (10) obtenemos

$$Ae^{ikx} = Ae^{ik(x+L)} \quad (11)$$

o bien

$$e^{ikL} = 1 \quad (12)$$

Esta condición se cumple si k tiene uno de los valores

$$k = \frac{2\pi}{L} n \quad (13)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

Por lo tanto $p = \hbar k$ y la energía resulta ser discreta, en vez de formar un continuo. Es claro que el límite $L \rightarrow \infty$ el espectro discreto de estas variables se confunde con el continuo. La condición de normalización se impone ahora a la función de onda dentro de cualquiera de los cubos de normalización:

$$\int_{-L/2}^{L/2} |\psi|^2 dx = |A|^2 \int_{-L/2}^{L/2} dx = |A|^2 L = 1 \quad (14)$$

Por conveniencia A es real y positiva, por lo cual resulta $A = 1/\sqrt{L}$. Con esta condición, la función de onda de partícula es

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-\frac{iE}{\hbar}t + \frac{ip}{\hbar}x} \quad (15)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

en donde

$$p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{L} n, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} n^2 \quad (16)$$

De esta manera es comprobable que las funciones de onda obtenidas en (16) son ortonormales en $(-L/2, L/2)$, ya que si realizamos la integración resulta

$$\int_{-L/2}^{L/2} \varphi_n^* \varphi_{n'} dx = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{2i\pi(n-n')x/L} dx = \frac{\text{sen } \pi}{\pi(n-n')} = \begin{cases} 1, n = n' \\ 0, n \neq n' \end{cases} \quad (17)$$

Escribiendo el resultado final como una delta de Kronecker, vemos que es posible representarlo en la forma ¹²⁻¹³

$$\delta_{nn'} = \frac{\text{sen } \pi(n-n')}{\pi(n-n')} \quad (18)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4. El Propagador de la Partícula Libre

Se pueden ahora construir las herramientas necesarias para estudiar como evoluciona con el tiempo un paquete de partículas libres con condiciones iniciales arbitrarias ³. Supongamos que el momento de las partículas está distribuido en el intervalo (k_1, k_2) con amplitud $A(k)$; como para partículas libres $\omega = E/\hbar = \hbar k^2/2m$, el paquete de ondas se representa en la forma.

$$\psi(r, t) = \int_{k_1}^{k_2} A(k) e^{-\frac{i\hbar k^2}{2m}t + ikx} dx \quad (19)$$

por lo que su forma va cambiando a medida que se propaga¹⁰. Haciendo $k = p/\hbar$, $D = \hbar/2m$, $Dk^2 = \hbar k^2/2m = E$ podemos reescribir (19) de manera más general como

$$\psi(r, t) = \int_{k_1}^{k_2} A(k) e^{-iDk^2t + ikx} dk \quad (20)$$

Suponiendo que inicialmente las partículas están distribuidas con la amplitud $\psi_0(x)$, se deberá de determinar $\psi(x, t)$ para toda $t > 0$, suponiendo que a partir de un tiempo $t=0$ el sistema de partículas evoluciona de manera libre^{11,12}.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como la función de onda es continua tenemos

$$\psi(x,t) = \psi_0(x) \quad (21)$$

por lo que aplicando (20) obtenemos

$$\psi_0(x) = \int A(k) e^{ikx} dx \quad (22)$$

siendo $A(k)$ la transformada de Fourier de $\psi_0(x)$

$$A(k) = \frac{1}{2\pi} \int \psi_0(x) e^{-ikx} dx \quad (23)$$

introduciendo la ecuación (23) en (20) se obtiene

$$\psi(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_0(x') e^{-iDk^2 t - ik(x'-x)} \quad (24)$$

es decir

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x,t|x',0) \psi_0(x') dx \quad (25)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

en donde

$$K(x, t|x', t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x') - iDk^2(t-t')} dk \quad (26)$$

La ecuación (26) puede describirse con la ayuda de (16) y con $p = \hbar k$ en la siguiente forma, representando el caso general

$$K(x, t|x', t') = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_p(x, t) \psi_p^*(x', t') dp \quad (27)$$

La función de onda planteada en (25) es la suma de todas las contribuciones de $\psi_0(x')$ que se propagan de todos los puntos x' hasta el punto x al tiempo t , es decir la función $K(x, t|x', t')$ puede interpretarse como la amplitud de la probabilidad de que la partícula libre haga una transición desde el punto x' en un tiempo t' hacia el punto x en un tiempo t ^{3,12-14}. Por la descripción anterior se dice que la función K es una función propagador. Matemáticamente el propagador es una función de Green.

1.5. Funciones de Green y la función δ de Dirac.

De manera ventajosa se puede utilizar la función δ de Dirac para la construcción de funciones de Green³. A manera de ejemplo, supongamos que deseamos obtener la solución de la ecuación de Poisson, es decir, que se quiere conocer el potencial Φ de la función. Dicho potencial se produce por una distribución ρ de cargas que satisface ciertas condiciones de frontera^{12,13}. La ecuación a resolver es

$$\nabla^2\Phi = -4\pi\rho(r) \quad (28)$$

El potencial producido por la distribución ρ tiene una naturaleza lineal y puede escribirse como la suma de los potenciales producidos por cada carga puntual³. Una carga puntual e localizada en el origen genera una densidad de carga

$$\rho(r) = e\delta(r) \quad (29)$$

Esta función (29) es cero en todo punto salvo en el origen, lo cual denota que la carga esta concentrada en este punto; además, la carga total asociada a la densidad es

$$\int \rho(r)d^3r = e \int \delta(r)d^3r = e \quad (30)$$

por lo tanto la ecuación de Poisson para el potencial producido por una carga puntual de magnitud e colocada en el origen toma la forma

$$\nabla^2\Phi(r) = -4\pi\delta(r) \quad (31)$$

El potencial Φ que resuelve esta ecuación, por definición, es una función de Green de la ecuación de Poisson, ya que la función de Green de una ecuación diferencial lineal es una solución para una fuente puntual¹²⁻¹⁴. De manera general si \hat{L}_r es un operador diferencial lineal, la función de Green de \hat{L}_r es la solución de la ecuación

$$\hat{L}_r G(r, r') = -4\pi\delta(r - r') \quad (32)$$

que satisface las condiciones de frontera requeridas. La función de Green permite construir de inmediato la solución de la ecuación inhomogénea

$$\hat{L}_r \Phi(r) = -4\pi\rho(r) \quad (33)$$

y para una fuente arbitraria la solución es

$$\Phi(r) = \int G(r, r') \rho(r') d^3 r' \quad (34)$$

en donde Φ y G satisfacen las mismas condiciones de frontera. Expresemos Φ en términos de su transformada de Fourier:

$$\Phi(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \Phi(k) e^{ik \cdot r} d^3 k \quad (35)$$

Aplicando a esta expresión el operador ∇^2 obtenemos

$$\nabla^2 \Phi(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \Phi(k) e^{ik \cdot r} d^3 k \quad (38)$$

Por otro lado, podemos expresar la función δ en la forma

$$\delta(r) = \frac{1}{8\pi^3} \int e^{ik \cdot r} d^3 k \quad (39)$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (39) se obtiene

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\int \left[\frac{k^2}{(2\pi)^{3/2}} \Phi - \frac{4\pi e}{8\pi^3} \right] e^{ik \cdot r} d^3 k = 0. \quad (40)$$

Puesto que esta condición debe satisfacerse para cualquier r arbitraria, el integrando debe anularse y tenemos

$$\Phi(k) = (2\pi)^{3/2} \frac{e}{2\pi^2 k^2} \quad (41)$$

Este resultado puede introducirse en la ecuación (35), lo que permite obtener

$$\Phi(r) = \frac{e}{2\pi^2} \int \frac{e^{ik \cdot r}}{k^2} d^3 k \quad (42)$$

Resolviendo la integral en un sistema de coordenadas esféricas con z en dirección de r , se obtiene

$$\Phi(r) = \frac{e}{r} \quad (43)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

que es el potencial de Coulomb asociado con una carga puntual. La función de Green para la ecuación (44) puede introducirse en la ecuación (34) para obtener las soluciones de la ecuación

$$(\nabla_r^2 + k^2)G(r, r') = -4\pi\delta(r - r') \quad (44)$$

Es conveniente generalizar los resultados anteriores para obtener una función de Green. Construyendo las funciones de Green de la ecuación de onda estacionaria o ecuación de Helmholtz obtenemos (35). Empleando el procedimiento anterior podemos demostrar que la transformada de Fourier de G es

$$\tilde{G}(q) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{2\pi^2} \int \frac{1}{q^2 - k^2} \dots \quad (45)$$

y la transformada de Fourier inversa es

$$G(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{-ik \cdot r}}{q^2 - k^2} d^3q \quad (46)$$

Para realizar la integración expresamos q en coordenadas esféricas estando z en dirección de r por lo cual $q \cdot r = qr \cos \theta$; integrando sobre las variables angulares resulta

$$G(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{q}{ir} \frac{1}{q^2 - k^2} [e^{iqr} - e^{-iqr}] dq \quad (47)$$

Realizando el cambio de variable $q \rightarrow -q$ en la segunda integral:

$$G(r) = \frac{1}{i\pi r} \int_{-\infty}^\infty \frac{q}{q^2 - k^2} e^{iqr} dq \quad (48)$$

Esta integral se calcula utilizando la técnica de residuos, pasando al plano complejo q . El integrando posee dos polos simples en $q = k$ y $q = -k$. Para la integral cerrada sobre el contorno C^+ (fig. 2) sólo contribuya la integral $\int_{-\infty}^\infty$, pues el integrando se anula sobre el semicírculo en el infinito. Como este contorno sólo incluye el polo $+k$, hay un solo residuo y se obtiene que la amplitud de G_+ decrece como $1/r$, por lo que la intensidad decrece como $1/r^2$, lo que corresponde a una onda esférica; multiplicando por el factor temporal $e^{-i\omega t}$, vemos que la fase de esta onda esférica es $kr - \omega t$, es decir, es una onda que parte del origen; por lo tanto la función de Green expresada en la ecuación (48)

corresponde a la condición de onda saliente ¹⁵. Construyendo entonces la función de Green para onda entrante, integrando sobre el contorno C^- se obtiene

$$G_-(r) = \frac{e^{-ikr}}{r} \quad (49)$$

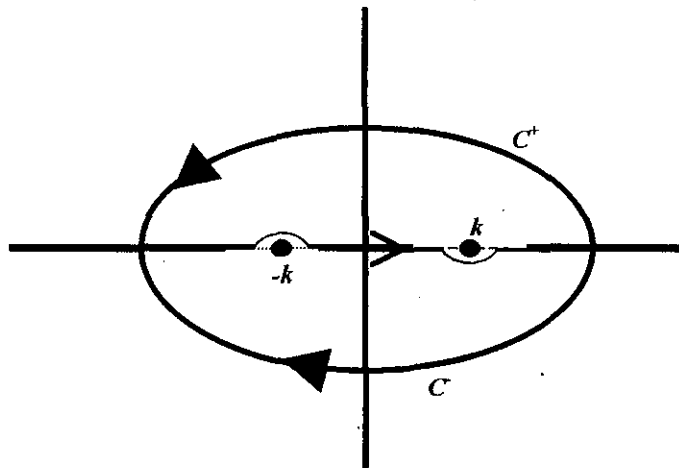


Figura 2: Contornos de integración para la construcción de la función de Green para una ecuación de onda estacionaria. La flecha en contra las manecillas del reloj de la parte superior indica una onda esférica que parte del origen (saliente), mientras que la flecha de la parte inferior indica la propagación de una onda esférica desde el infinito hacia el origen (entrente).

Se puede entonces proponer una expresión más generalizada para el propagador es decir, para potenciales arbitrarios independiente del tiempo. Las fórmulas cerradas del tipo de la ecuación (51) son explícitas para el propagador de partícula libre.

$$K(x, t | x_0, t_0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar i(t-t_0)}} e^{\frac{im(x-x_0)^2}{2\hbar(t-t_0)}} \quad (50)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para un caso general, el propagador puede introducirse como el propagador de Feynman el cual es una función de Green causal de la ecuación de Schrödinger para potencial arbitrario. La ecuación (50) se obtienen sólo para casos particulares relativamente simples y, en particular, para los problemas lineales (partícula libre, campo externo uniforme, oscilador armónico). Partiendo de una expresión general para la función de onda

$$\psi(x,t) = \sum_n C_n e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t} \varphi_n(x) \quad (51)$$

y en términos de funciones estacionarias, con coeficientes dependientes del tiempo tenemos:

$$\psi(x,t) = \sum_n C_n e^{-i\omega_n t} \varphi_n(x) = \sum_n a_n(t) \varphi_n(x) \quad (52)$$

en donde $\omega_n = E_n/\hbar$. Se puede determinar los coeficiente C_n considerando la expresión anterior a un tiempo t' fijo y usando la ecuación general

$$a_n = \int_a^b f(x) \varphi_n^*(x) dx \quad (53)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

permitiéndonos escribir

$$a_n(t) = \int \varphi_n^*(x') \psi(x', t') dx' \quad (54)$$

y por consiguiente

$$C_n = \int \varphi_n^*(x') \psi(x', t') e^{i\omega_n t'} dx' \quad (55)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (52) se obtiene una expresión integral para $\psi(x, t)$ en términos del propagador, la que se puede escribir de la forma

$$K(x, t | x', t') = \sum_n e^{-i\omega_n(t-t')} \varphi_n^*(x') \varphi_n(x) \quad (56)$$

Capítulo 2

Teoría del Propagador Electrónico.

Los paradigmas cuantitativos representan en la actualidad un reto para la experimentación y la teoría^{16,17}. Para este propósito, ciertos métodos cualitativos son considerados obsoletos, los métodos de estudio de orbitales moleculares *ab initio*, rutinariamente se efectúan a través de cálculos de Hartree-Fock (HF), o en campos autoconsistentes. Los algoritmos directos de campos autoconsistentes¹⁸, y los métodos rápidos para multipolos¹⁹ conllevan la dificultad numérica de este tipo de computo.

El formalismo de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) contiene propiedades similares pero propone una teoría alterna de enlace para un electrón^{20,21}. La visión general de los métodos semiempíricos basados en su formulación original, continuamente conduce a la aplicación de nuevos dominios^{22,23}. Las interacciones de configuración y las funciones de ondas multiconfiguracionales en campos autoconsistentes se ven amortiguadas a través de la introducción de coeficientes lineales para las configuraciones y se optimizan de esta manera los orbitales asociados a ello^{24,25}. Las técnicas empleadas por los métodos perturbativos para muchos cuerpos o los métodos de cúmulos acoplados que encuentran una correlación de la energía sugieren un camino alternativo en el estudio de átomos y moléculas²⁶⁻²⁹.

La Teoría de Funcionales de la Densidad también sugieren un camino alternativo para la correlación de la energía aún si se omite la descripción explícita de la correlación del electrón. Para solucionar estos dilemas, la Teoría de Propagador Electrónico plantea en su formalismo que las energías de ionización y la afinidad electrónica son la contraparte de las energías de los orbitales³⁰⁻³⁶. En esta teoría, los orbitales moleculares canónicos son generalizados por los orbitales de Dyson³¹. En lugar de observarse el intercambio de potencial Coulombico los orbitales de Dyson están sujetos a un potencial dependiente de la energía que da cuenta para la correlación del electrón. Las integrales de contorno establecen las relaciones totales entre las energías de ionización y afinidad electrónica. Estas ventajas hacen posible la teoría del propagador electrónico como una forma definitiva de visualizar el enlace electrónico, para efectos de correlación inherentes al formalismo.

2.1 Notación de Dirac

2.1.1 Espacio Vectorial. Los vectores Ket.

Podemos asociar para cada estado dinámico un cierto tipo de vector al cual denotaremos, siguiendo la notación de Dirac, como **Ket vector** o **Ket** el cual esta representado por el símbolo $|\ \rangle$. Los kets, para poder diferenciarse unos de otros están denotados por literales, o bien por uno o varios símbolos o índices, que pueden tomar valores discreto o continuos. Así el ket u esta representado por el símbolo $|u\rangle$. Todos los kets de un espacio lineal vectorial, al combinarse linealmente tienen como resultado un vector ket. Por ejemplo, tomemos dos kets $|1\rangle$ y $|2\rangle$ y dos números complejos arbitrarios λ_1 y λ_2 . La combinación lineal se escribe $\lambda_1|1\rangle + \lambda_2|2\rangle = |v\rangle$, siendo $|v\rangle$ un vector en el espacio de los kets.

De manera análoga, si $|\xi\rangle$ depende de un índice continuo, ξ , y a su vez si $\lambda(\xi)$ es una función compleja arbitraria de ξ , entonces la integral tiene la forma

$$|w\rangle = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \lambda(\xi) |\xi\rangle d\xi \text{ y es un vector en el espacio de los kets}^{68}.$$

Por definición, los kets de un conjunto dado son linealmente independientes si ninguno de ellos pueden expresarse como una combinación lineal de los otros. Si el espacio vectorial contiene al menos n vectores linealmente independientes, se dice entonces que es un espacio con un número de dimensiones finitas siendo las dimensiones iguales a n .

Si tomamos una dimensión n en particular, con vectores linealmente independientes en ese espacio, entonces todos los vectores serán iguales a las combinaciones lineales de esa n dimensión particular. Si no existe ningún límite para el número de vectores linealmente independientes del espacio vectorial en consideración, se dice entonces que este último tiene un infinito número de dimensiones, siendo este el caso del espacio de Hilbert y a su vez es el mismo caso de una función de onda en la mecánica ondulatoria^{3-6,68}.

2.2 Espacio dual. Los Vectores Bra.

Por el álgebra lineal sabemos que a cada espacio vectorial se le puede asociar un espacio vectorial dual^{4,8,69-70}. Indudablemente, cualquier función lineal $x(|u\rangle)$ de los kets $|u\rangle$ poseen la propiedad característica de superposición de vectores y por lo tanto definimos un nuevo tipo de vector, utilizando la notación de Dirac, al cual llamaremos como **bra vector** o **bra** el cual se representa con el símbolo $\langle |$. Así la función lineal $x(|u\rangle)$ define el bra $\langle x|$; los valores tomados por esta función para un ket $|u\rangle$ en particular es un número generalmente complejo el cual denotamos por el símbolo $\langle x|u\rangle$. Por definición, el bra $\langle \Phi|$ se anula si la función $\Phi(|u\rangle)$ se anula para cualquier $|u\rangle$: $\langle \Phi| = 0$, sí y sólo sí $\langle \Phi|u\rangle = 0$ para cualquier $|u\rangle$.

De manera similar, dos bras serán iguales $\langle \Phi_1 | = \langle \Phi_2 |$ si $\langle \Phi_1 | u \rangle = \langle \Phi_2 | u \rangle$ para cualquier ket $|u\rangle$.

Si el espacio de los kets tiene un número finito de dimensiones, el espacio dual tendrá el mismo número de dimensiones. Si el número de dimensiones en el espacio de los kets es infinito, el espacio dual tendrá la misma propiedad. Para introducir la métrica del los espacios vectoriales definidos con anterioridad, se hace la hipótesis de que existe una correspondencia biunívoca (uno a uno) entre los vectores del espacio y los vectores duales. Los Bras y los Kets, así asociados por esta correspondencia, se dice que pueden estar conjugados asumiendo que la correspondencia es antilineal y estarán denotados por la misma letra. Así, el bra conjugado con el ket se representará como: $|v\rangle = \lambda_1|1\rangle + \lambda_2|2\rangle$, $\langle v| = \lambda_1^*\langle 1| + \lambda_2^*\langle 2|$.

De igual forma, la integral del bra conjugado con la integral del ket tiene la

forma: $|w\rangle = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \lambda(\xi) |\xi\rangle d\xi$, $\langle w| = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \lambda^*(\xi) \langle \xi| d\xi$. Así, la correspondencia entre kets y

bras es análoga a la correspondencia entre la función de onda de la mecánica ondulatoria y su complejo conjugado.

2.3 Operadores a, a^+ y N . Creación y Aniquilación de partículas.

Los operadores a, a^+ y N , se introducen en la teoría del propagador electrónico para resolver el problema de las ecuaciones de valores propios. Indudablemente dado que los niveles de energía son equidistantes por $\hbar\omega$, uno deberá de considerar a \hat{H} como el Hamiltoniano de un sistema indistinguible de corpúsculos o partículas, todas ellas en el mismo estado dinámico, cuya energía es $\hbar\omega$. La cantidad N puede variar; cada estado propio de \hat{H} corresponde a un valor bien definido de N y por lo tanto a un valor bien definido de la energía total del sistema. Así los vectores $|n\rangle$ representan un estado constituido de n corpúsculos; el vector $|0\rangle$ es el estado vacío, para el cual el número de corpúsculos es cero. Si uno continua del estado $|n\rangle$ hacia el estado $|n+1\rangle$, el número de corpúsculos se incrementa en una unidad y la energía total del sistema se incrementa $\hbar\omega$ veces esa cantidad. Para el estado $|0\rangle$, la energía del sistema no es cero siendo igual a $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

De acuerdo a esta interpretación, el operador N representa el número de corpúsculos y puede tomar todos los valores entre 0 y $+\infty$ de la integral. El operador a^+ transforma el estado constituido de n corpúsculo o partículas en $n+1$ corpúsculos o partículas conociéndose a a^+ como el *operador de*

creación^{4,6}. Por el contrario, el operador a disminuye el número de corpúsculos n en $n-1$ y es llamado como el **operador de aniquilación**^{4,6}.

2.4 Significado Físico.

La explicación física del propagador electrónico reside principalmente en sus polos (donde se sitúa las singularidades de la energía) y en los residuos (coeficientes de los términos responsables de estas singularidades)³⁷. La importancia del propagador electrónico en el proceso de ceder y captar un electrón, es apreciable de manera rápida en su forma espectral³⁸. El propagador electrónico, en una base de espín - orbitales r y s es una matriz con elementos

$$G_{rs}(E) = \langle\langle a_r^+ | a_s \rangle\rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left\{ \sum_n \left[\frac{\langle N | a_r^+ | N-1, n \rangle \langle N-1, n | a_s | N \rangle}{E + E_n(N-1) - E_0(N) - i\eta} \right] + \sum_m \left[\frac{\langle N | a_s | N+1, m \rangle \langle N+1, m | a_r^+ | N \rangle}{E - E_m(N+1) + E_0(N) + i\eta} \right] \right\} \quad (1)$$

el límite respecto a η se toma debido a que las técnicas de integración requieren transformadas de Fourier para la representación dependiente del tiempo³⁹. Los índices r y s se refieren a las coordenadas ortonormales de espín orbitales respectivamente. Los elementos de matriz, tienen solamente polos simples en el plano de la energía cuando la base de espín-orbital es discreta y finita. Cuando los parámetros de convergencia $\eta > 0$ se acercan a cero, todos los polos son reales en el eje de la energía e igual a las diferencias entre la energía total del estado estacionario de los N -electrones del estado basal y los apropiados estados iónicos finales⁴⁰.

Los elementos de matriz de los correspondientes operadores de campo, a_r^+ y a_s , dependen de los estados de referencia de los N -electrones, $|N\rangle$, y los estados finales con $N \pm 1$ electrones denotados como n y m ³⁹. La matriz del propagador es dependiente de la energía; los polos están en los puntos cuando la energía E es igual a la energía de ionización, $E_0(N) - E_n(N-1)$, o a la afinidad electrónica $E_0(N) - E_m(N+1)$. Los residuos correspondientes, tales como $\langle N|a_r^+|N-1,n\rangle\langle N-1,n|a_s|N\rangle$ o como $\langle N|a_s|N+1,m\rangle\langle N+1,m|a_r^+|N\rangle$ están relacionados a las amplitudes Feynman-Dyson (FDA), donde $U_{r,n} = \langle N-1,n|a_r|N\rangle$ ó $U_{r,n} = \langle N+1,n|a_r^+|N\rangle$ donde reposan las FDAs para la construcción de los orbitales de Dyson para las energías de ionización (EI) y la afinidad electrónica (AE), donde (2) y (3) son definidos como las amplitudes de traslape⁴¹.

$$\phi_n^{Dyson,EI}(x) = \sum_r \phi_r(x) U_{r,n} \quad (2).$$

$$\phi_n^{Dyson,AE}(x) = \sum_r \phi_r(x) U_{r,n} \dots \dots \dots (3).$$

El propagador electrónico es una expresión del estado basal para un sistema de N -electrones, que depende, de manera temporal de los operadores de campo a_r^+, a_s , operadores de creación y aniquilación respectivamente.

Los métodos de cálculo para el propagador electrónico y la polarización del propagador, ofrece una alternativa viable para establecer funciones de onda para la obtención de mayor información acerca del espectro y estructura electrónica de los átomos y moléculas ⁴²⁻⁴⁴, conocido este proceso como dispersión electrónica ⁴⁵⁻⁴⁶. Para un caso formal, los orbitales de Dyson están relacionados con los estados iniciales y finales de la función de onda para la energía de ionización y la afinidad electrónica

$$\phi_n^{Dyson, EI}(x_1) = \int \Psi_N(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi_{N-1, n}^*(x_2, x_3, x_4, \dots, x_N) dx_2 dx_3 dx_4 \dots dx_N \quad (4)$$

$$\phi_n^{Dyson, AE}(x_1) = \int \Psi_N^*(x_2, x_3, x_4, \dots, x_{N+1}) \Psi_{N+1, n}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{N+1}) dx_2 dx_3 dx_4 \dots dx_{N+1} \quad (5)$$

Los orbitales moleculares canónicos son un caso especial de los orbitales de Dyson, donde Ψ_N es una función de onda escogida tipo Hartree-Fock, y los estados finales son una aproximación de orbitales congelados, de una función de onda con determinante simple, asumido en el teorema de Koopmans (ver apéndice A)⁴⁷. Es posible mejorar los orbitales de Dyson a través de la inserción de funciones de onda con interacción de la configuración dentro de la ecuación (1); sin embargo esto no es necesario, ya que los modelos descritos en química cuántica en términos del propagador electrónico no corresponden a los sistemas de muchos cuerpos para el propagador electrónico⁴⁸⁻⁵⁰ (Ver apéndice A).

De manera más flexible, la formulación de la teoría del propagador electrónico puede describirse utilizando la teoría del superoperador para derivar las aproximaciones de la ecuación (1). Multiplicando la expresión de (1) por E se obtiene:

$$E \langle \langle a_r^+; a_s \rangle \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left\{ \sum_n \langle N | a_r^+ | N-1, n \rangle \langle N-1, n | a_s | N \rangle \left(1 - \frac{E_n(n-1) - E_0(N) - i\eta}{E + E_n(N-1) - E_0(N) - i\eta} \right) + \sum_m \langle N | a_s | N+1, m \rangle \langle N+1, m | a_r^+ | N \rangle \left(1 - \frac{-E_m(n+1) + E_0(N) + i\eta}{E - E_n(N+1) + E_0(N) + i\eta} \right) \right\} \quad (6)$$

definiendo los residuos

$$A = \sum_n \langle N | a_r^+ | N-1, n \rangle \langle N-1, n | a_s | N \rangle \quad (7)$$

$$B = \sum_m \langle N | a_s | N+1, m \rangle \langle N+1, m | a_r^+ | N \rangle \quad (8)$$

donde \mathbf{A} y \mathbf{B} son los residuos y desarrollando (6) se llega

$$\begin{aligned} G &= \frac{A}{E + E_n(N-1) - E_0(N) - i\eta} + \frac{B}{E - E_n(N+1) + E_0(N) + i\eta} = \\ EG &= \frac{EA}{E + E_n(N-1) - E_0(N) - i\eta} + \frac{EB}{E - E_n(N+1) + E_0(N) + i\eta} = \\ &A \left(\frac{E}{E + E_n(N-1) - E_0(N) - i\eta} \right) + B \left(\frac{E}{E - E_n(N+1) + E_0(N) + i\eta} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Finalmente

$$EG = A \left(1 - \frac{E_n(n-1) - E_0(N) - i\eta}{E + E_n(N-1) - E_0(N) - i\eta} \right) + B \left(1 - \frac{-E_m(n+1) + E_0(N) + i\eta}{E - E_n(N+1) + E_0(N) + i\eta} \right) \quad (11)$$

Los elementos de matriz correspondientes a los operadores de campo a_r^+ y a_s , dependen del estado de referencia con N electrones, $|N\rangle$; y los estados finales con $N \pm 1$ electrones, rotulados por los índices m y n . La matriz del propagador depende de los polos; los polos se dan cuando E es igual a una energía de ionización, $E_0(N) - E_m(N-1)$ ó de afinidad electrónica y $E_0(N) - E_n(N+1)$. Por otro lado, no podemos distinguir partículas idénticas desde el punto de vista cuántico. Los estados propios de un sistema de partículas idénticas corresponden a un espacio de Fock (como un producto tensorial) y tienen la forma

$$|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes |n_3\rangle \otimes \dots \quad (12)$$

Además $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$ es un estado propio de un operador K que al aplicarlo da el siguiente resultado:

$$K|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = k|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle \quad (13)$$

donde k es un número cuántico y (13) es la ecuación de valores propio correspondiente. De esta manera aplicando los operadores de creación y aniquilación se obtienen las siguientes relaciones:

$$a_r^+ |n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_i, n_{i+1}, \dots\rangle = \alpha |n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_i, n_{i+1}\rangle \quad (14)$$

$$a_s |n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots\rangle = \alpha |n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots\rangle \quad (15)$$

Podemos definir el estado vacío como el estado de mínima energía del sistema donde $|0\rangle \equiv |0, 0, 0, \dots\rangle$. La acción del operador de aniquilación a_s sobre $|0\rangle$ esta dada por la relación $a_s |0\rangle \equiv |0\rangle$ y la acción del operador creación en el estado vacío está dada por $a_r^+ |0\rangle = |0, 0, \dots, 1, 0, 0, \dots\rangle$. Los operadores de aniquilación y de creación cumplen con las soluciones de (16) y (17), respectivamente, dado por

$$[a_r^+, a_r^+] = 0, [a_s, a_s] = 0 \quad (16)$$

$$\{a_r^+, a_r^+\} = 0, \{a_s, a_s\} = 0. \quad (17)$$

$$[a_r, a_r^+] = \delta_{rs}, \{a_r, a_r^+\} = \delta_{rs}$$

La relación de conmutación y anticonmutación de los operadores de creación y aniquilación siguen la estadística de Bose-Einstein para fotones y la estadística de

Fermi-Dirac para electrones. Podemos definir el operador número de ocupación como $N_{rs} \equiv a_r^\dagger a_s$, en este orden, como el operador cuyos valores propios son los números de ocupación, Aplicando N_{rs} sobre un estado propio $|n\rangle$

$$N_{rs}|n\rangle = C_n|n-1\rangle \quad (18)$$

donde C_n es un número arbitrario. Al tomar el adjunto de la ecuación (18)

$$\langle n|N_{rs} = C_n\langle n-1| \Rightarrow (N_{rs}|n\rangle)^\dagger = (C_n|n-1\rangle)^\dagger \quad (19)$$

los **Ket's** se vuelven **Bra's**

$$\langle n|a_r^\dagger = \langle n-1|C_n^\dagger \quad (20)$$

$N = a_r^\dagger a_s$, por lo tanto

$$a_r^\dagger a_s |n\rangle = n |n\rangle \quad (21)$$

donde N representa el número de partículas y $|n\rangle$ los estados propios del sistema.

Para la estadística de Bose- Einstein tenemos que:

$$a|n\rangle = e^{i\alpha} \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (22)$$

donde la ecuación (22) contiene la constante de normalización. Para la estadística de Fermi-Dirac se tienen las relaciones

$$a_s|0\rangle = 0, \quad a_r^+|0\rangle = e^{-i\alpha}|1\rangle \quad (23)$$

y

$$a_s|1\rangle = e^{i\alpha}|0\rangle, \quad a_r^+|1\rangle = 0 \quad (24)$$

La ecuación de valores propios para el Hamiltoniano H es

$$H|N\rangle = E_0(N)|N\rangle \quad (25)$$

y

$$H|N\pm 1, m\rangle = E_m(N\pm 1)|N\pm 1, m\rangle \quad (26)$$

Existe una relación entre el propagador electrónico y un propagador más complejo en el cual el operador de campo a_s es reemplazado por $[a_s, H]$; por lo tanto la ecuación (6) puede describirse en función del superoperador.

La teoría del superoperador³⁹ es una formulación de la teoría del propagador electrónico, descrita de manera flexible y concisa, y es útil para expresar la matriz del propagador electrónico. El superoperador actúa sobre los productos de operadores de campo donde los operadores de aniquilación exceden el número de operadores de creación por uno. La métrica del superoperador, definida por $\langle \mu | \nu \rangle = \langle N [\mu^+, \nu]_r | N \rangle$ depende de la existencia del estado de referencia de N electrones $|N\rangle$. Las consideraciones de la energía de ionización y la afinidad electrónica en un solo propagador conlleva la relación de anticonmutabilidad, $\mu^+ \nu + \nu \mu^+$, contenida en la definición de la métrica. Teniendo en cuenta lo antes descrito y con esta notación, podemos escribir la expresión

$$\langle\langle a_r^+; a_s \rangle\rangle = \frac{1}{E} (a_r | a_s) + \frac{1}{E^2} (a_r | \hat{H} a_s) + \frac{1}{E^3} (a_r | \hat{H}^2 a_s) + \frac{1}{E^4} (a_r | \hat{H}^3 a_s) + \dots, \quad (27)$$

o en forma más compacta

$$\langle\langle a_r^+; a_s \rangle\rangle \equiv G_{rs}(E) = (a_r | (EI - \hat{H})^{-1} a_s) \quad (28)$$

Así, los elementos de matriz del propagador electrónico están relacionados a productos de operadores de campo derivados de la resolvente del super operador, $(EI - \hat{H})^{-1}$, que son evaluados respecto a $|N\rangle$. En este sentido las energías de enlace y los orbitales de Dyson son propiedades del estado de referencia. Sin embargo, en lugar de considerar la expresión en forma polinomial en \hat{H} y E o cualquier otro tipo de aproximación para los elementos de matriz del superoperador, se puede emplear una proyección interna. Considerando la ecuación (29) y reescribiendo

$$G(E) = \left(a \mid (EI - \hat{H})^{-1} a \right) \quad (29)$$

donde

$$a = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_k \end{bmatrix} \quad (30)$$

siendo K la dimensión la base para los orbitales de espín. Después de la proyección interna tenemos

$$G(E) = (a|u)u \mid (EI - \hat{H})^{-1} u \mid (u|a) \quad (31)$$

donde \mathbf{u} es un vector para todos los productos de los operadores de campo X . Si \mathbf{u} es particionado en el espacio primario, \mathbf{a} , y el espacio ortogonal, \mathbf{f} , de tal forma que

$$(\mathbf{a}|\mathbf{a})=1 \quad (32)$$

$$(\mathbf{f}|\mathbf{f})=1 \quad (33)$$

$$(\mathbf{a}|\mathbf{f})=0 \quad (34)$$

$$(\mathbf{f}|\mathbf{a})=0 \quad (35)$$

por lo tanto la matriz del propagador particionada tiene la forma,

$$G(E) = \begin{bmatrix} (\mathbf{a}|\mathbf{a}) & (\mathbf{a}|\mathbf{f}) \\ (\mathbf{f}|\mathbf{a}) & (\mathbf{f}|\mathbf{f}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (\mathbf{a}|(EI - \hat{H})\mathbf{a}) & (\mathbf{a}|(EI - \hat{H})\mathbf{f}) \\ (\mathbf{f}|(EI - \hat{H})\mathbf{a}) & (\mathbf{f}|(EI - \hat{H})\mathbf{f}) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} (\mathbf{a}|\mathbf{a}) \\ (\mathbf{f}|\mathbf{a}) \end{bmatrix} \quad (37)$$

y reduciendo la expresión 37, finalmente tenemos

$$G(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E1 - (\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{a}) & -(\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{f}) \\ -(\mathbf{f}|\hat{H}\mathbf{a}) & E1 - (\mathbf{f}|\hat{H}\mathbf{f}) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (38)$$

Por lo tanto, los polos del propagador se dan a valores de E que son iguales a los valores propios, ω , de la matriz del superoperador Hamiltoniano:

$$\varpi_n \begin{bmatrix} U_{a,n} \\ U_{f,n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle a | \hat{H} a \rangle & \langle a | \hat{H} f \rangle \\ \langle f | \hat{H} a \rangle & \langle f | \hat{H} f \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{a,n} \\ U_{f,n} \end{bmatrix} \quad (39)$$

o bien

$$U \varpi = \hat{H} U \quad (40)$$

En la nueva base de operadores:

$$G(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \left[U(E1 - \varpi)^{-1} U^+ \right] \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (41)$$

Los residuos correspondientes a la n-ésima energía de enlace, ϖ_n , son definidos mediante la expresión

$$Res(\varpi_n) = \lim_{E \rightarrow \varpi_n} G_{rs}(E)(E - \varpi_n) \quad (42)$$

Dado que las rutas de obtención de polos y residuos requiere solamente soluciones de la ecuación (40), se aplican las técnicas de diagonalización de una matriz para cálculos de interacción de coeficientes (CI)^{51,52}. Para las energías de ionización, los operadores correspondientes a los orbitales virtuales (p)* y los procesos de movimiento (2 partículas y un hoyo es decir 2p-h*)deberán contribuir a los vectores propios, U, en adición a los operadores con interacción de coeficientes para orbitales ocupados (hoyos o h), y los procesos de movimiento que generan N-1 electrones, (2h-p*), en el espacio de Hilbert cuando se opera en una configuración de referencia (ver apéndice B). La afinidad electrónica también tiene constituyentes de operador h, p, 2h-p, 2p-h⁵³⁻⁵⁴. Cada uno de los bloques de matriz del superoperador Hamiltoniano de la ecuación (40), \hat{H} , tienen que ser evaluados para varias fluctuaciones del potencial en diferentes ordenes de aproximación. Por ejemplo, el primer bloque del operador evaluado a través de n órdenes tiene constituyentes de cada orden de acuerdo con

$$(a|\hat{H}a)^n = (a|\hat{H}a)_0 + (a|\hat{H}a)_1 + (a|\hat{H}a)_2 + (a|\hat{H}a)_3 + \dots + (a|\hat{H}a)_n \quad (43)$$

Para este bloque, los términos del primer y segundo orden se desvanecen para estados de referencia de capa cerrada. Para los bloques $(a|\hat{H}f_3)$, $(f_3|\hat{H}a)$ respectivamente, donde f_3 es un vector de operadores 2p-h y 2h-p definido con respecto a las configuraciones de referencia, solamente los términos de orden cero desvanecen, mientras que el bloque $(f|\hat{H}f_3)$ tiene contribuciones de no cero

en todos los ordenes. Se pueden definir numerosas aproximaciones del propagador en términos de elementos de matriz del superoperador Hamiltoniano. Los polos correspondientes al segundo orden de la autoenergía son recuperados asentando

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} (a|\hat{H}a)^0 & (a|\hat{H}f_3)^1 \\ (f_3|\hat{H}a)^1 & (f_3|\hat{H}f_3)^0 \end{bmatrix} \quad (44)$$

Esta aproximaciones contienen largas correcciones al teorema de Koopmans y son, generalmente, suficientes para corregir cualitativamente el orden de los estados finales en el espacio espectral de fotoelectrones o moléculas de capa cerrada. No es necesario realizar correcciones a los estados de referencia estándares en Hartree-Fock para los elementos de matriz de orden cero, pues dependen únicamente de la parte no perturbativa del superoperador Hamiltoniano en la partición clásica para Moller-Plesset.⁵²⁻⁵⁴

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (45)$$

Dado que los operadores \mathbf{X} , en la base canónica son operadores propios de \hat{H}_0 la matriz \hat{H}_0 es diagonal y los elementos de orden cero se reducen a la suma y diferencias de las energías de los orbitales⁵⁵; por ejemplo:

$$(a_r | \hat{H} a_s)^0 = (a | \hat{H}_0 a_s)_0 = \delta_{rs} \varepsilon_r \quad (45)$$

y tenemos que

$$(a_h^+ a_p a_p | \hat{H} a_h^+ a_p a_p)^0 = (a_h^+ a_p a_p | \hat{H} a_h^+ a_p a_p)_0 = \delta_{hh} (\delta_{pp} \delta_{pp} - \delta_{pp} \delta_{pp}) (\varepsilon_p + \varepsilon_p - \varepsilon_h) \quad (46)$$

Por lo tanto, las aproximaciones de las amplitudes tipo Dyson (ATD), llamadas 2p-h⁵⁶, son equivalentes a

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} (a | \hat{H} a)^0 & (a | \hat{H} f_3)^1 \\ (f_3 | \hat{H} a)^1 & (f_3 | \hat{H} f_3)^1 \end{bmatrix} \quad (47)$$

Este método se ha utilizado de manera amplia para realizar asignaciones cualitativas para las observaciones espectrales de fotoelectrones con valencia interna⁵⁷. Por otro lado también se ha empleado en la identificación de los casos en los que el teorema de Koopmans para la descripción de los estado finales son cualitativamente incorrectos. Nuevamente, este método no requiere de correcciones de la correlación de los estado basales de referencia. Todos los elementos de \hat{H} son corregidos a través de los términos de primer orden para

$(a|\mathcal{V}a) = 0$ en las bases canónicas. El abandono o negación de los operadores, p, a, y 2p-h de los orbitales virtuales en f_3 , producen las energías de ionización de los polos equivalentes a las energías de Hartree-Fock en los estados de referencia, E_{HF} , menos las energías de los estados finales de los coeficientes de interacción (IC), donde la función de onda para los IC tienen configuraciones h y 2h-p. Negaciones similares para orbitales ocupados, h y 2p-h, conlleva la afinidad electrónica equivalente a E_{HF} menos las energías de IC con configuraciones p y 2p-h. El acoplamiento de los operadores, h, 2h-p, y 2p-h incluyen los efectos de los estados basales de correlación en los polos⁵⁸. La mínima elección⁵⁹ necesaria para retener los términos de tercer orden⁶⁰⁻⁶² en la autoenergía es

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} (a|\hat{H}a)^3 & (a|\hat{H}f_3)^2 \\ (f_3|\hat{H}a)^2 & (f_3|\hat{H}f_3) \end{bmatrix} \quad (48)$$

La última aproximación genera otro término en todos los órdenes y es por lo tanto denotado como 3+. Sin embargo, pueden realizarse tratamientos refinados dentro de campos autoconsistentes para los bloques primarios de $(a|\hat{H}a)^{63-64}$. La evaluación de los elementos de la matriz de \hat{H} más allá de los términos de primer orden, requiere correcciones en las correlaciones para los estados de referencia. Para el bloque primario $(a|\hat{H}a)$, la corrección sin alineamiento para la diagonal, los elementos de orden cero de la ecuación (45), empiezan en el tercer orden. Estos

términos tienen una corrección de la correlación para las dobles excitaciones de primer orden, y para las de segundo orden, dobles excitaciones duales con las asignadas para Hartree-Fock.

$$\langle DE(1)|...|DE(1)\rangle \quad (49)$$

$$\langle SE(1)|...|HF\rangle + \langle HF|...|SE(2)\rangle \quad (50)$$

donde DE = dobles excitaciones, SE= excitaciones sencillas y HF = Hartree-Fock.

Correcciones de la ecuación

$$\langle DE(1)|...|HF\rangle + \langle HF|...|DE(1)\rangle \quad (51)$$

son necesarias para derivar los bloques $(a|\hat{H}f_3)$ y $(a|\hat{H}f_3)$ a través de segundo orden. Otro tipo de aproximaciones han sido reportadas cuyo uso es menos frecuente en este tipo de cálculos, en las cuales se incorporan los operadores 3h-2p y 3p-2h⁶⁵⁻⁶⁷.

2.5. Ecuación de Dyson.

Numerosas formas de particionar el operador puede llevarnos a estrategias eficientes para encontrar los polos y los residuos. En la ecuación (38) solamente el bloque superior izquierdo de la matriz inversa es la parte relevante. Posterior a una manipulación matricial elemental la forma conveniente de la matriz del propagador resulta

$$G^{-1}(E) = E1 - (a|Ha) - (a|Hf) [E1 - (f|HF)]^{-1} (f|Ha) \quad (52)$$

debido a que

$$(a|Ha_s) = h_{rs} + \sum_{tu} (rs|tu) \rho_{tu} \quad (53)$$

en donde ρ es la matriz densidad para un electrón. Es posible separar los términos de correlación y los de no correlación del bloque de $(a|Ha)$ en su forma canónica de la base de Orbitales Moleculares quedando el bloque de la forma

$$(a|Ha_s) = \varepsilon_r \delta_{rs} + \sum_{tu} (rs|tu) \rho_{tu}^c \quad (54)$$

donde las contribuciones de las correlaciones para la matriz densidad de un electrón es ρ^c y

$$\rho = \rho^{HF} + \rho^c \quad (55)$$

Los elementos de orden cero de la matriz inversa del propagador son

$$G_0^{-1}(E)_{rs} = (E - \varepsilon_r) \delta_{rs} \quad (56)$$

(los polos son los mismos que aquellos del teorema de Koopmans). La matriz inversa del propagador y su contraparte de orden cero por lo tanto están relacionadas a través de

$$G^{-1}(E) = G_0^{-1}(E) - \sum(\infty) - \sum'(E) \quad (57)$$

donde

$$\sum(\infty)_{rs} = (a_r | \hat{H} a_s)_{\text{correlación}} = \sum_{tu} (rs || tu) \rho_{tu}^c \quad (58)$$

y

$$\Sigma'(E) = (a|\hat{H}f)[E1 - (f|\hat{H}F)]^{-1}(f|\hat{H}a) \quad (59)$$

Las correcciones del orden cero de la matriz del propagador en la ecuación (57) son reunidas conjuntamente en los términos de la matriz de la auto energía $\Sigma(E)$. La ecuación de Dyson puede escribirse entonces de la forma

$$G^{-1}(E) = G_0^{-1}(E) - \Sigma(E) \quad (65)$$

En la matriz de la auto energía, existen términos que son tanto dependientes como independientes de la energía:

$$\Sigma(E) = \Sigma(\infty) + \Sigma'(E) \quad (66)$$

En el límite de $|E| \rightarrow \infty$, la matriz de la auto energía se acerca a componentes independientes de la energía, $\Sigma(\infty)$. Estas reparticiones, nos informa del análisis del orden de la corrección de la correlación. Podemos comparar la matriz de segundo orden de la auto energía en la ecuación 48 con la ecuación (67)

$$\sum^2(E) = (a|\hat{H}f_3) \left[E1 - (f_3|\hat{H}f_3^{(0)})^{-1} \right] (f_3|\hat{H}a) \quad (67)$$

La matriz de la auto energía de 2p-h de las ATD es la misma, pero con la retención de términos de primer orden en $(f_3|\hat{H}f_3)$. Las expresiones de la matriz inversa en el último caso es de orden cero, donde la parte diagonal (de los cuales dependen solamente de las energías de los orbitales canónicos) muestra

$$(f_3|\hat{H}f_3)^{(1)} = (f_3|\hat{H}f_3)_0 + (f_3|\hat{H}f_3)_1 = (f_3|\hat{H}f_3)^{(0)} + (f_3|\hat{V}f_3)^{(1)} \dots \dots (68)$$

muestra que ciertos términos de tercer orden y de orden superior están retenidos por esta aproximación:

$$\begin{aligned} \sum^{2p-hATD}(E) &= (a|\hat{H}f_3)^{(1)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{H}a)^{(1)} + (a|\hat{H}f_3)^{(1)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{V}f_3)^{(1)} \\ &\left[E1 - (f_3|\hat{H}_0f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{H}a)^{(1)} + (a|\hat{H}f_3)^{(1)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{V}f_3)^{(1)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{V}f_3)^{(1)} \\ &\left[E1 - (f_3|\hat{H}_0f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{V}f_3)^{(1)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{H}a)^{(1)} + \dots, \quad (69) \end{aligned}$$

Las auto energías 3+ difieren de la contraparte ATD en 2p-h en dos aspectos: retención de los términos de tercer orden en $(a|\hat{H}a)$ y de segundo orden en $(a|\hat{H}f_3)$ y $(f_3|\hat{H}a)$. La matriz de la auto energía por lo tanto se lee

$$\sum^{(3+)}(E) = (a|\hat{V}a)^{(3)} + (a|\hat{H}f_3)^{(2)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}f_3)^{(1)} \right]^{-1} (f_3|\hat{H}a)^{(2)} \quad \dots(70)$$

La expansión de la matriz inversa en la ecuación (70) genera todos los términos de la auto energía a través de los términos de tercer orden y de orden superior

$$\sum^{(3+)}(E) = \sum^{(3)}(E) + \dots \quad \dots(71)$$

en donde

$$\begin{aligned} \sum^{(3+)}(E) = & \sum^{(2)}(E) + (a|\hat{V}a)_3 + (a|\hat{H}f_3)_2 \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{H}a)_1 + (a|\hat{H}f_3)_1 \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} \\ & (f_3|\hat{H}a)_2 + (a|\hat{H}f_3)_1 \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{V}f_3)^{(1)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{H}a)_1 \quad (72) \end{aligned}$$

la retención de los términos de cuarto orden como resultado de la expansión, forma la matriz de la auto energía(ec.57) parcial de cuarto orden ó P4 en donde

$$\begin{aligned} \sum^{P4}(E) = & \sum^{(3)}(E) + (a|\hat{H}f_3)_2 \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{H}a)_2 + (a|\hat{H}f_3)_2 \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} \\ & (f_3|\hat{V}f_3)^{(1)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{H}a)_2 + (a|\hat{H}f_3)_1 \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{V}f_3)^{(1)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} \\ & (f_3|\hat{H}a)_2 + (a|\hat{H}f_3)_1 \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{V}f_3)^{(1)} \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} (f_3|\hat{V}f_3)^{(0)} \\ & \left[E1 - (f_3|\hat{H}_0 f_3)^{(0)} \right]^{-1} (a|\hat{H}a)_1 \dots \quad \dots(73) \end{aligned}$$

Capítulo 3

Zeolitas: Estructura y Actividad Catalítica.

3.1 Generalidades

Durante muchos años las zeolitas han sido útiles como intercambiadores catiónicos; se emplean como ablandadores de agua, como tamices moleculares para la separación de moléculas de diferentes formas y tamaños. Por otro lado, en los últimos años las zeolitas han intervenido en una serie de reacciones químicas tales como arilaciones, “cracking” y condensaciones entre otras⁸³⁻⁸⁴. Su finalidad, dentro de los patrones de reacción, ha sido principalmente como catalizador⁸⁵. En la actualidad por su capacidad de catálisis para una gran variedad de reacciones, muchas de ellas altamente específicas, son utilizadas extensivamente en la industria química⁸⁶.

Las Zeolitas fueron descritas por Axel Cronstedt en 1756. Se las describe como una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas, las cuales contienen cationes intercambiables como lo son Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , entre otros. La fórmula general de la composición de las Zeolitas es $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]m\text{H}_2\text{O}$ donde los cationes M de valencia n neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural del aluminosilicato.

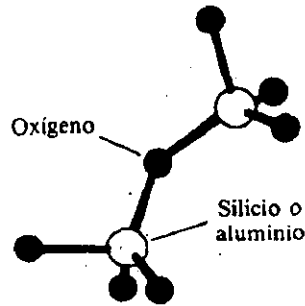


Figura 3. Esqueleto general de los cúmulos de Zeolitas

Las unidades de construcción primarias de las Zeolitas son de tipo tetraédricas de la forma $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$

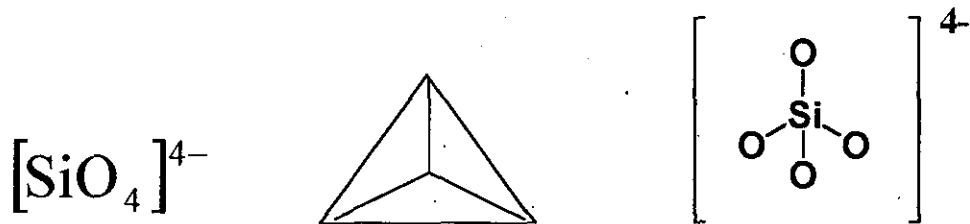


Figura 4. Estructura tetraédrica de los silicatos minerales.

Esta construcción primaria está unida por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales siendo eléctricamente neutro los tetraedros silicio-oxígeno, cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo, SiO_2 ⁸⁵.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La sustitución de Si (IV) por Al (III) en tal estructura genera un desequilibrio electrónico, y para preservar dicha neutralidad total, se hace necesario equilibrar cada tetraedro de AlO_4 con una carga positiva. Dicha carga positiva es proporcionada por los cationes intercambiables que electrónicamente están sostenidos dentro de la Zeolita. La forma en que los tetraedros se unen es por la compartición de dos, tres o los cuatro vértices, formándose de esta manera una gran gama de conformaciones estructurales. Estas uniones son ilustradas dibujándose una línea recta para representar el puente de oxígeno que conecta con las unidades tetraédricas. De tal forma que podemos representar de la manera más simple estas uniones como hexágonos como lo muestra la figura 5.

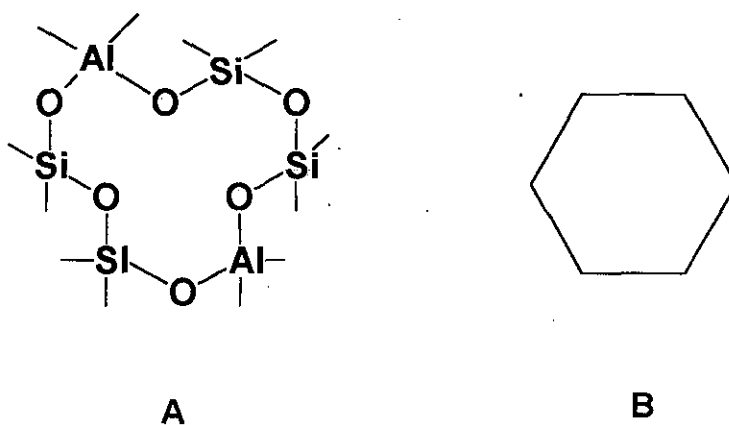


Figura 5. Anillo A con dos átomos de **Al** y cuatro de **Si**, anillo B Forma abreviada del anillo A.

Muchas estructuras de Zeolitas se basan en una unidad de construcción secundarias.

Estas consisten en 24 tetraedros de Silicio o Aluminio unidos entre sí. Podemos encontrar de esta manera anillos de 4 y 6 unidos para la formación de estructuras llamadas octaedros truncados o "canasta". Ésta es la llamada unidad de **SODALITA** o jaula β .

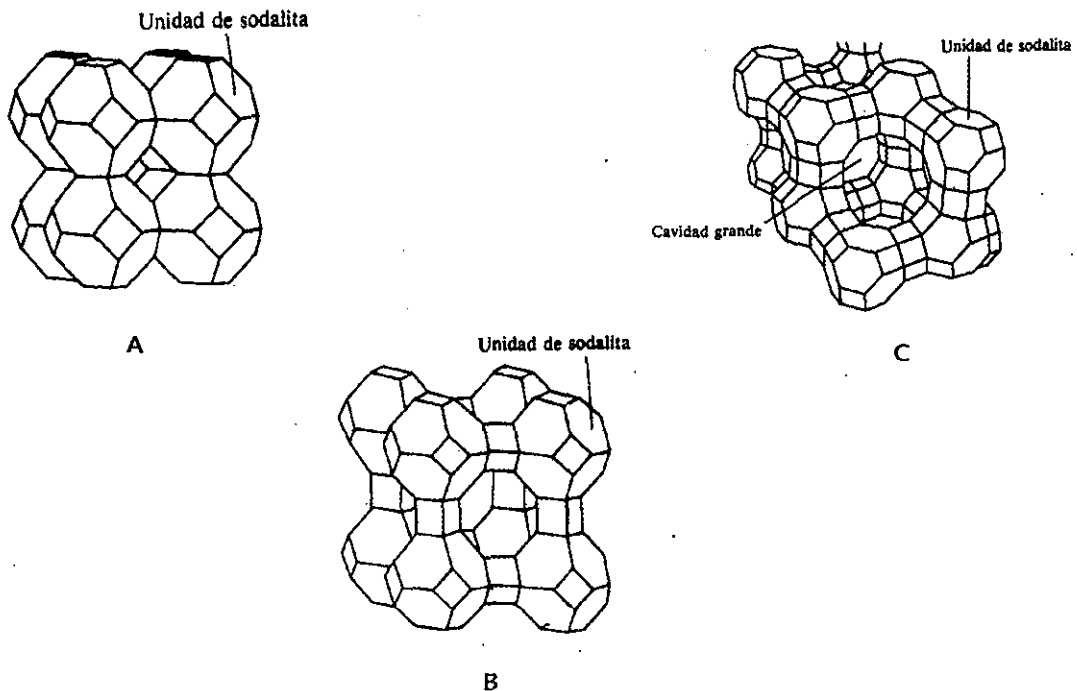


Figura 6. Estructuras Zeolíticas construidos a partir de unidades de Sodalita: a) sodalita, b) Zeolita A, c) Faujasita (Zeolitas X e Y).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2. Zeolitas Sintéticas.

En los últimos años, las Zeolitas de carácter sintético, han tomado auge como catalizadores, ya que las unidades de sodalita que comparten dos jaulas β en una red primitiva para los anillos de cuatro compartidos, favorecen las superficies de catálisis por un lado, así como el intercambio iónico por el otro. Entre las más representativas tenemos a las Zeolitas **A**, **X** e **Y**⁸⁷. La relación Si/Al para éstas son: **Zeolita A** de 1:1, **Zeolita X** de 1:1.5 y **Zeolita Y** de 1.5:3. Es claro que al cambiar la relación Si/Al, cambia también el contenido catiónico, al menos en los átomos de aluminio. Las Zeolitas altamente síliceas son de carácter inherentemente hidrofóbico. Los armazones Si/Al-O de las Zeolitas son rígidos, pero los cationes no son parte de este armazón por lo que estos son intercambiables. La posición así como la presencia de los cationes en las Zeolitas son importantes por varias razones. Los canales y las secciones transversales de estos minerales, pueden alterarse al cambiar el tamaño del catión así como la carga del mismo. Esto afecta de manera significativa en el tamaño de las posibles moléculas a absorberse, además un cambio en la ocupación cationica modifica la distribución de la carga dentro de las cavidades, y por consecuencia el comportamiento de adsorción y la actividad catalítica.

Por estas razones, entre otras, es importante entonces determinar las posiciones de los cationes dentro del armazón siendo de gran interés para la investigación de Zeolitas⁸⁸. Los cationes de equilibrio de carga en las Zeolitas pueden tener más de una posible ubicación dentro la estructura principal. Sin embargo, la presencia de éstos reduce efectivamente el tamaño de los anillos y de las jaulas con respecto a cualquier molécula huésped que este tratando de entrar. Se sabe que los cationes bivalentes tienden a ocupar los sitios dentro de los anillos de seis, dejando de esta manera libre los canales de interés reactivo⁸⁹. De manera coordinada se encuentran en las Zeolitas moléculas de agua con los cationes intercambiables, la cual puede eliminarse por calentamiento, lo que provoca un reacomodamiento en la posición de los cationes, estableciéndose éstos en sitios con números de coordinación menor. Las zeolitas deshidratadas son ampliamente utilizadas en reacciones de catálisis⁹⁰.

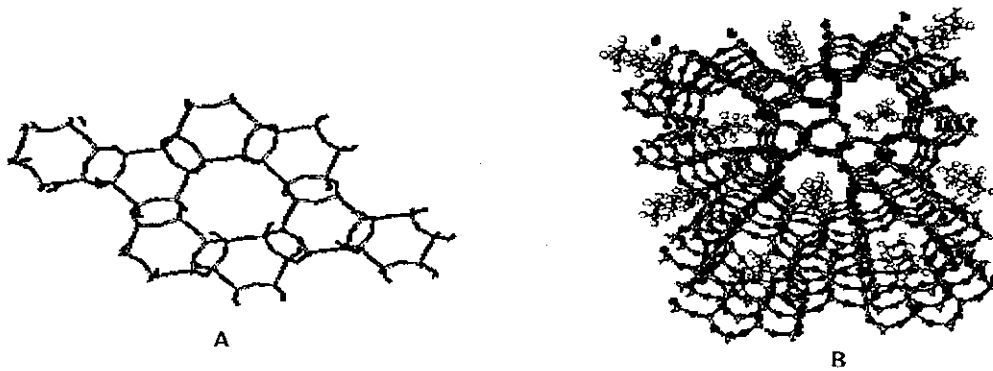


Figura 7. A) Zeolita no solvatada con anillos de 6 y 12, B) Zeolita solvatada con agua y con el mismo tipo de anillo que en A.

3.3 Túneles y Canales.

Las partes estructurales más importantes utilizadas para las diversas aplicaciones de las zeolitas son los túneles y canales vinculados para la formación de toda la estructura⁸⁷. Los túneles tienen dimensiones moleculares que permiten adsorber especies químicas lo suficientemente pequeñas como para atravesarlos así como los canales. Dentro de los factores que controlan la entrada de las especies a reaccionar es la apertura del túnel hacia el interior del canal, de donde se deriva la importancia del número de los tetraedros que conforman las ventanas es decir, el tamaño del anillo. Las ventanas hacia los canales forman así un tamiz con aperturas de entre 300 y 1000 pm. Todas las zeolitas tienen áreas superficiales muy grandes con gran capacidad de adsorción para moléculas lo bastante pequeñas a través de la ventana hacia el interior de las cavidades.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

cristales fibrosos (edingtonita); (2) dos direcciones dispuestas en planos, siendo sus cristales laminares (filipsita); (3) tres direcciones, como los ejes cúbicos, observándose enlaces fuertes en las tres direcciones. Otra manera de observar la estructura cristalina es considerando la forma de las cavidades y como éstas se conectan.

3.4. Zeolitas como catalizadores.

El uso de Zeolitas como catalizadores⁸³⁻⁸⁶ ha sido muy exitoso ya que poseen varias propiedades que difieren de aquellos catalizadores amorfos. Las cavidades de las Zeolitas ofrecen áreas superficiales internas mayores, tan grandes que pueden albergar hasta 100 veces más moléculas que una cantidad equivalente de catalizador amorfo. Por otro lado las Zeolitas son cristales y por lo tanto pueden prepararse con alto grado de reproducibilidad sin presentar variaciones en su carácter catalítico⁹¹.

La actividad de las zeolitas descationizadas se atribuye a la presencia de los sitios ácidos debido a las unidades tetraédricas $[AlO_4]$ en el armazón. Estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Brønsted o Lewis.

Normalmente las zeolitas casi siempre presentan iones Na^+ que equilibran las cargas del armazón pero pueden intercambiar fácilmente por protones mediante la reacción directa con un ácido produciendo grupos hidroxilos superficiales, es

decir, sitios tipo Brønsted. Sin embargo, si la zeolita presenta inestabilidad en solución ácida, se puede realizar algún tratamiento ácido incrementando el carácter tipo Lewis. No todos los catalizadores zeolíticos son utilizados en forma descationizada o ácida; también es común remplazar ciertos iones propios de las zeolitas por otros diferentes tales como Li^{3+} o Ce^{3+} estos pueden situarse como mejor puedan neutralizar las tres cargas negativas separadas del Aluminio tetraédrico en el armazón⁸⁶⁻⁹¹. Las zeolitas han sido utilizadas como catalizadores selectivos habiendo tres formas: A) Catálisis selectiva al reactivo, B) Catálisis selectiva al producto y C) catálisis selectiva para el estado de transición (Fig.8). En el primer tipo (A), sólo las moléculas con dimensiones menores de cierto tamaño crítico pueden penetrar en los poros y alcanzar los sitios catalíticos para reaccionar. En el segundo tipo (B), sólo los productos de cierta dimensión pueden abandonar los sitios activos y difundirse hacia el exterior a través de los canales. En el tercer y último tipo (C), ciertas reacciones son inhibidas porque en el estado de transición requiere de más espacio del que tiene disponible en las cavidades.

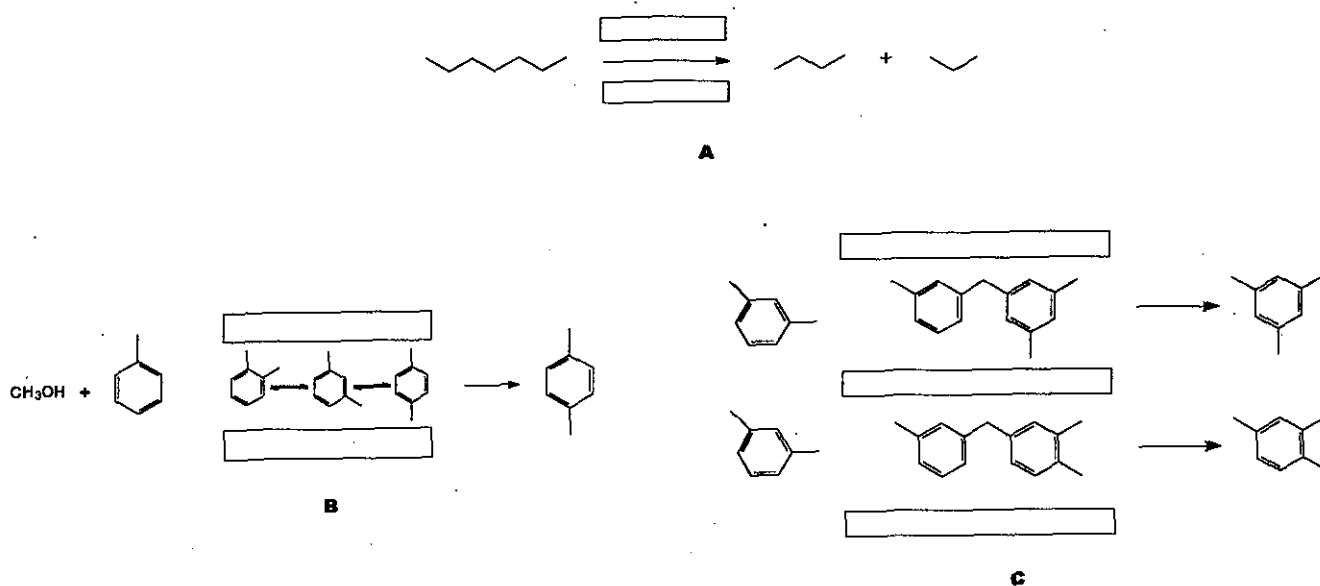


Fig. 8. Catálisis selectiva: A) Reactivo, B) Producto y C) Estado de Transición

3.5. Tratamiento teórico de la acidez en Zeolitas

En la actualidad la química teórica ha llegado a un nivel de desarrollo tal que permite su aplicación a sistemas moleculares pequeños con una exactitud comparable como lo menciona Fraga, S.⁷¹. Gracias a técnicas computacionales descritas en la literatura^{71-73, 100-112} la química teórica puede abordar problemas de interés tales como reactividad, acidez, geometrías totales o de equilibrio, entre otros. Sin embargo, dichas técnicas computacionales contienen un alto nivel de elaboración para los cálculos que se requieren, por lo que no es posible la aplicación a muchos sistemas de interés, es decir, que el tiempo de máquina requerido para dichos cálculos son largos y en ciertos casos no se llegan a resultados esperados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para todos los casos es importante tener en cuenta la buena elección del nivel de teoría que se quiere utilizar para el estudio en cuestión y observar si la metodología computacional existente en el mercado favorece la elección.⁷¹⁻⁷⁴ Una de las elecciones más común es la de tener datos experimentales previos para los parámetros de estudio como lo pueden ser, geometrías de equilibrio, datos de rayos X, espectro fotoeléctrico reportados, entre otros. De esta manera, es posible escoger el nivel de teoría adecuado para elaborar el estudio que se desee.⁷⁵ Conjuntamente con esta filosofía de trabajo, se encuentran la utilización de ciertas bases para la elaboración de los cálculos⁷⁵⁻⁷⁸. Las conclusiones hasta ahora reportados en la literatura para los criterios de cálculo utilizando diferentes niveles de teoría son:⁷⁴⁻⁷⁹ 1.- Las energías de protonación obtenidas con bases tipo STO-3G así como los potenciales de ionización conjuntamente con la afinidad electrónica son óptimas observándose valores del orden de entre 30-50 Kcal mol⁻¹⁸⁰. 2.- Las bases del tipo 4-31G por si solas no son suficiente para reproducir valores experimentales de acidez(pKa)⁸¹. 3.- La afinidad protónica, potencial de ionización, afinidad electrónica y la acidez(pKa) aumenta para una base 6-31G utilizando diferentes niveles de teoría⁸². 4.- La reproducción fidedigna de la acidez y basicidad experimental se logra a partir de cálculos MP3 con bases tipo 6-31G , 6-31G*, 6-311+G(2d,p), siempre y cuando se cuenten con datos experimentales reportados⁸².

3.6 Correlación de las energías de protonación con otras magnitudes.

En un intento de resaltar las posibles limitaciones del empleo de las reacciones isodésmicas se han efectuado estudios en un número relativamente elevado de las correlaciones entre las afinidades protónicas experimentales y magnitudes extraídas de cálculos teóricos⁸³⁻⁹⁹. De manera cronológica, la primera de ellas es la correlación entre la energía de protonación teórica y la afinidad protónica experimental que permita la predicción de la acidez de un sistema aún no estudiado experimentalmente y además la asignación de la posición de protonación en moléculas de afinidad protónica (AP) conocidas¹⁰⁰. Además, como segundo acercamiento a este tipo de estudios esta una de la más clásica que es el estudio de las correlaciones entre la energía de protonación y el mínimo potencial electrostático. Para series homólogas de compuestos es posible suponer casi constante la disociación del enlace $A-H^+$ lo que justifica esta correlación¹⁰¹⁻¹⁰⁴. Otra correlación empleada es la energía de protonación frente a la energía de ionización de un electrón de la capa interna 1s del átomo que se protona, es decir que el proceso que define la energía necesaria para arrancar un electrón del orbital 1s del centro es similar al proceso de añadir un protón a una molécula neutra y eliminar un electrón del núcleo¹⁰⁵⁻¹⁰⁹.

Capítulo 4

Parte Computacional

4.1 Metodología

Todos los cálculos se efectuaron en PC con un procesador AMD-ATLHON de 700 MHz con 128 megas en RAM. Las estructuras de los ácidos acéticos tanto clorados y bromados (mono, di y tri sustituidos), los ácidos de Sílice y Aluminio, así como los cúmulos de Zeolitas (Si_nOHAl_m) y los anillos de 4, 6 y 12 miembros para el sistema de **Zeolita** fueron diseñadas en un emulador gráfico comercial contenido en el programa de **Hyperchem 5.0**¹¹⁰ de Hypercube Inc. Todas las optimizaciones de las geometrías y cálculos para el propagador electrónico de los halo derivados, derivados de Sílice y Aluminio, cúmulos y anillos fueron efectuados en el programa **Gaussian 94** (Revisión E.1)¹⁰⁹. Las visualizaciones de los orbitales de Dyson así como de las distribuciones de los potenciales de Ionización (**PI**) y de las afinidades electrónicas (**AE**) fueron observadas tanto en **Hyperchem 5.0** y el programa **MOLEKEL 4.1**¹¹¹. Finalmente, todas las tablas y gráficas fueron realizadas utilizando la paquetería de Microsoft 2000.

4.2 Optimización de Geometrías.

Para todas las estructuras, las geometrías de equilibrio se obtuvieron aplicando diferentes niveles de teoría, partiendo primeramente de un cálculo HF con una base 6-31G (HF/6-31G). Una vez obtenida la geometría de equilibrio optimizada, se efectuaron cálculos para incluir la correlación electrónica a nivel Møller-Plesset a segundo y cuarto orden (MP2/6-31G y MP4/6-31G) siguiendo la misma metodología de trabajo descrita con anterioridad (MP2→MP4). Finalmente las geometrías de equilibrio obtenidas a partir de MP4/6-31G fueron utilizadas para el cálculo del Propagador Electrónico a partir del algoritmo OVGf (ver apéndice C).

Capítulo 5

Discusión y análisis de resultados.

5.1 Predicción de la Acidez a partir de índices energéticos.

Los valores de energía del orbital N+1 (Lumo) que corresponden a la afinidad protónica (eV) para los derivados clorados y bromados a partir las geometrías de equilibrio obtenidos de los diferentes niveles de teoría están reportados en las tablas 1 y 2.

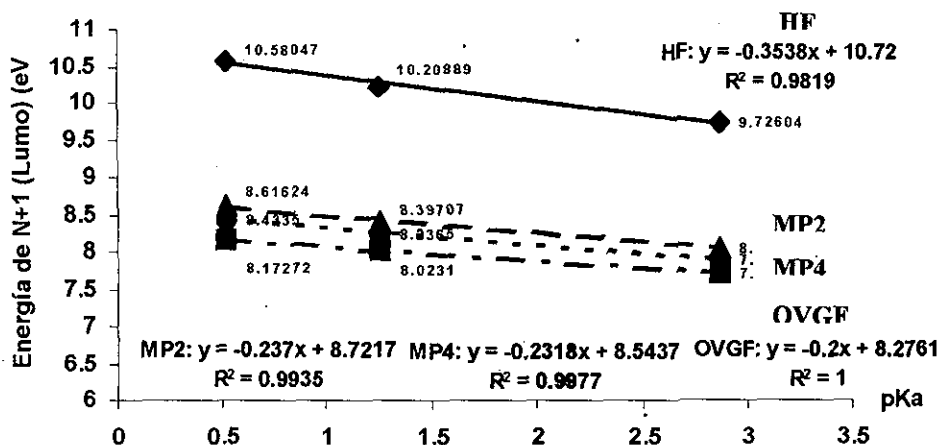
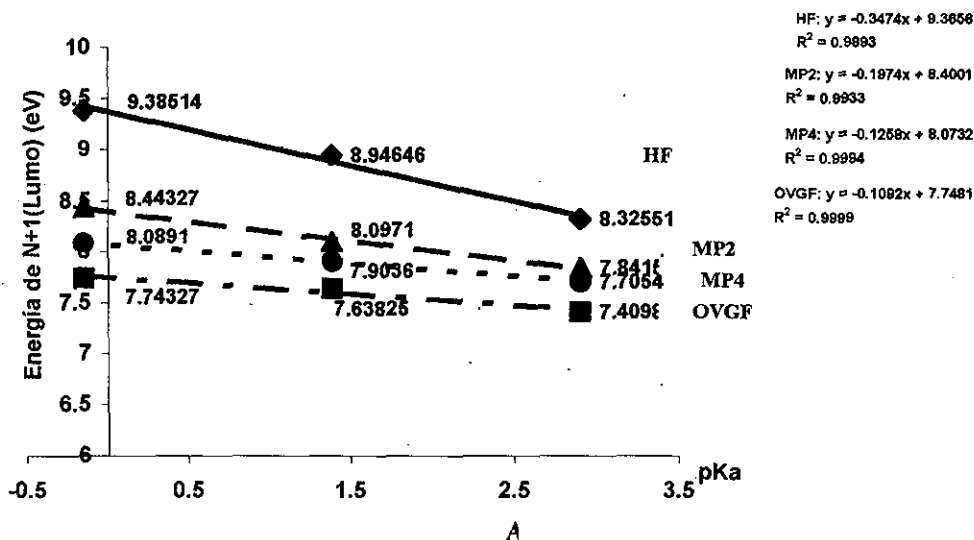
ACIDO	pKa	HF	MP2	MP4	OVGF
1-CLORO	2.867	9.72604	8.050318	7.8839	7.70294
2-CLORO	1.26	10.20889	8.39707	8.2365	8.0231
3-CLORO	0.52	10.58047	8.61624	8.4335	8.17272

Tabla 1: Energías del orbital N+1 (Lumo) comparativas con la teoría del propagador electrónica para los derivados de acético mono-di-tri sustituidos de la serie clorada. Se observa que para la correlación electrónica se sigue la siguiente relación: $E_i(MP_2) - E_i(HF)$, $E_i(MP_4) - E_i(HF)$, $E_i(OVGF) - E_i(HF)$

ACIDO	pKa	HF	MP2	MP4	OVGF
1-BROMO	2.902	8.32551	7.8415	7.7054	7.40986
2-BROMO	1.39	8.94646	8.0971	7.9036	7.63825
3-BROMO	-0.147	9.38514	8.44327	8.0891	7.74327

Tabla 2: Energías del orbital N+1 (Lumo) comparativas con la teoría del propagador electrónica para los derivados de acético mono-di-tri sustituidos de la serie bromada. Se observa que para la correlación electrónica se sigue la siguiente relación: $E_i(MP_2) - E_i(HF)$, $E_i(MP_4) - E_i(HF)$, $E_i(OVGF) - E_i(HF)$.

Estos valores se graficaron con la finalidad de analizar la posible correlación con el pKa de los ácidos de prueba, así como una comparación en diferentes niveles de teoría : HF, MP2, MP4 y OVGF respecto al caso en que no hay correlación electrónica. Tal comportamiento muestra que existe una relación lineal observándose además que los valores más negativos de energía son aquellos que presenta el propagador electrónico indicándose con esto que para los ácidos de prueba el factor de correlación electrónica se calcula de mejor manera con el propagador electrónico.



Grafica 1. Representación gráfica para los diferentes niveles de teoría comparativos con la teoría del propagador electrónico utilizando el algoritmo OVGf A) Serie Bromada: y B) Serie Clorada.

El método OVGf describe de mejor manera el término de correlación electrónica en la medida que los valores son más negativos demostrándose, como se señaló con anterioridad, que OVGf incluye más eficientemente la correlación electrónica. Por otro lado se calcularon las afinidades electrónicas y protónicas para las diferentes series y los valores obtenidos (tabla 3) se compararon contra valores de pKa reportados para cada uno de las diferentes especies químicas en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

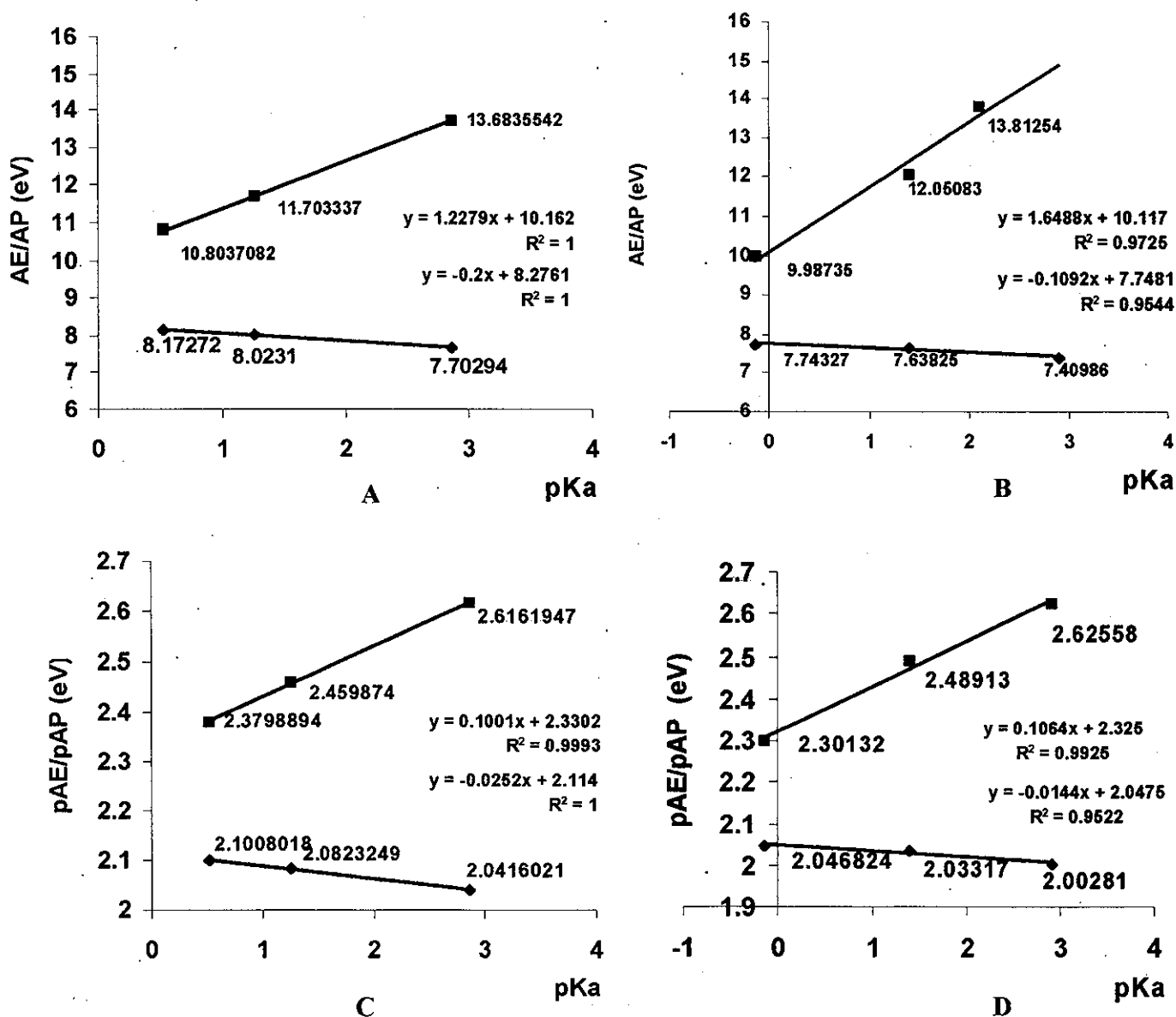
estudio (gráfica 2). La afinidad protónica (AP) muestra un comportamiento lineal ascendente y positivo de manera constante a medida que se incrementa la acidez de la especie lo cual era de esperarse si tenemos en cuenta el concepto (gráfica 2 figuras A y B) mientras que la afinidad electrónica presenta una relación lineal descendente y negativa de manera constante para las mismas especies halogenadas (gráfica 2 figuras A y B), sin embargo dado que se comparan magnitudes de diferente orden se calcularon el pAE y el pAP y se graficaron de igual forma (tabla 3, gráfica 2C-D).

ACIDO	pKa	AE	AP	pAE	pAP
1-CLORO	2.867	7.70294	13.6835542	2.04160207	2.61619469
2-CLORO	1.26	8.0231	11.703337	2.08232488	2.45987401
3-CLORO	0.52	8.17272	10.8037082	2.10080178	2.37988943
1-BROMO	2.902	7.40986	13.81254	2.00281	2.62558
2-BROMO	1.39	7.63825	12.05083	2.03317	2.48913
3-BEOMO	-0.147	7.74327	9.98735	2.046824	2.30132

TABLA 3 : Afinidades electrónicas y protónicas y pAE y pAP de los diferentes derivados mono-di-tri sustituidos de los haloácidos después de evaluar el método de OVGf .

Como es de esperarse al comparar magnitudes del mismo orden el comportamiento lineal antes descrito se cumple nuevamente. Podemos entonces decir que el comportamiento gráfico describe de manera clara que a medida que la afinidad protónica (AP) aumenta la afinidad electrónica (AE) disminuye mostrando una tendencia inverso uno respecto al otro para los mismos valores

de pKa es decir que $AP \propto \frac{1}{AE}$. En el caso que nos ocupa de predicciones de la acidez, estamos tratando de medir ácidos de Brønsted esto es, la capacidad de donar protones es decir de aceptar electrones por lo tanto la propiedad apropiada a tener en cuenta es la afinidad electrónica.



Gráfica 2. Afinidades electrónicas de la serie clorada A y bromada B (cuadrados), y Afinidades protónicas de la serie clorada A y bromada B (rombos) y pAE de la serie clorada C y bromada D (cuadrados) y pAP de la serie clorada C y bromada D (rombos).

Se ha observado hasta aquí que OVGF describe mejor el término de correlación electrónica en la medida que los valores más negativos de AE y AP aumentan.

5.2 Orbitales de Dyson y predicciones de Acidez

Los orbitales de Dyson así como la descripción de la acidez se observan en las figuras 9-15. En el capítulo 2 se describió ampliamente la ecuación de Dyson así como su significado físico. Es necesario mencionar que dichos orbitales así como lo muestran las ecuaciones, son mapeos de probabilidad en términos de afinidades, es decir que los sitios con mayor densidad son aquellos que presentan mayor probabilidad de captar electrones describiendo así los sitios ácidos. La caracterización de la acidez de estos sistemas con uno o más sitios ácidos como lo son los cúmulos de zeolitas , permite el tratar de encontrar un perfil de sitios ácidos ya que los orbitales de Dyson, como se mencionó con anterioridad, nos permite visualizar la densidad más probable en donde se pueden captar electrones y dicha densidad dejara observar los posibles sitios ácidos, o bien, dicho de otra forma, dada la densidad del orbital existe entonces un relación Afinidad Electrónica-Acidez.

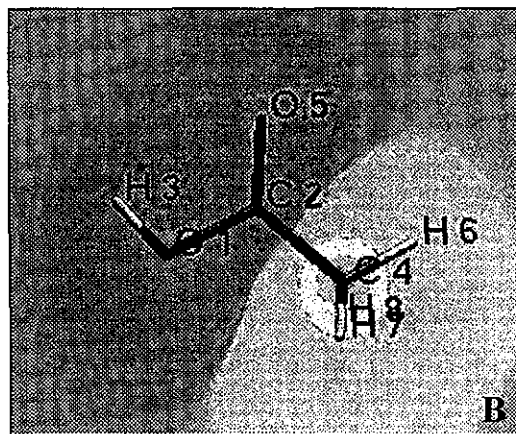
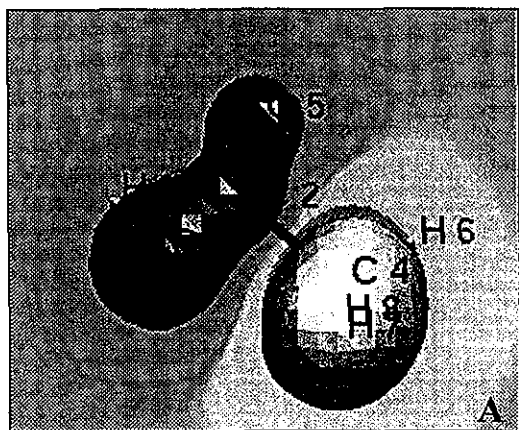


Fig.9 Orbitales de Dyson para el ácido acético sin sustituir: A) distribución de Dyson. B) mapeo del sitio ácido

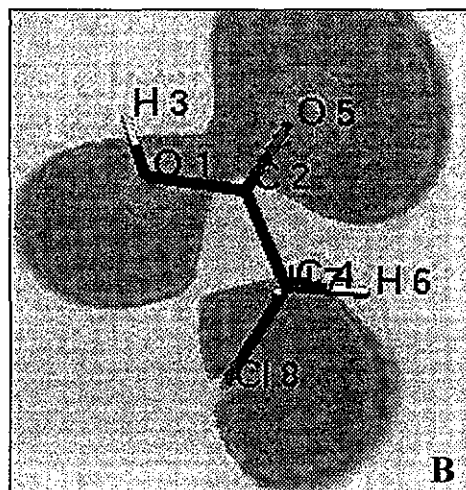
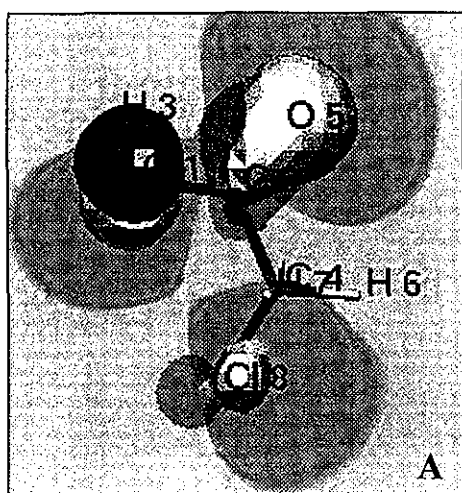


Fig.10 Orbitales canónicos de Dyson para el ácido monocloroacético: A) Representación en 3D. B) Representación en 2D.

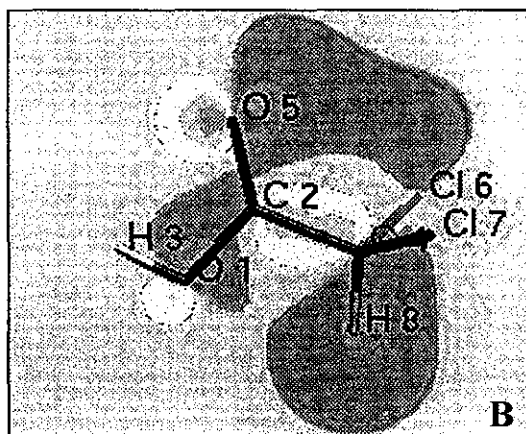
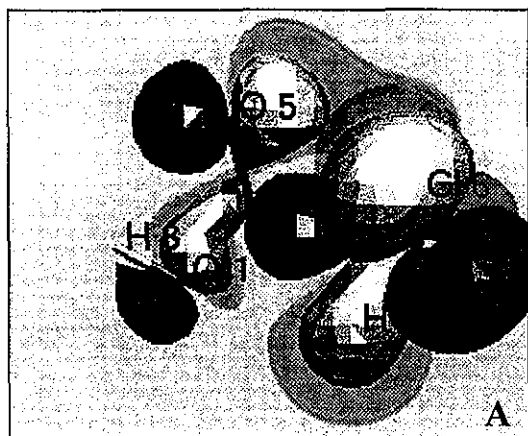


Fig.11 Orbitales canónicos de Dyson para el ácido di cloroacético: A) Representación en 3D. B) Representación en 2D.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

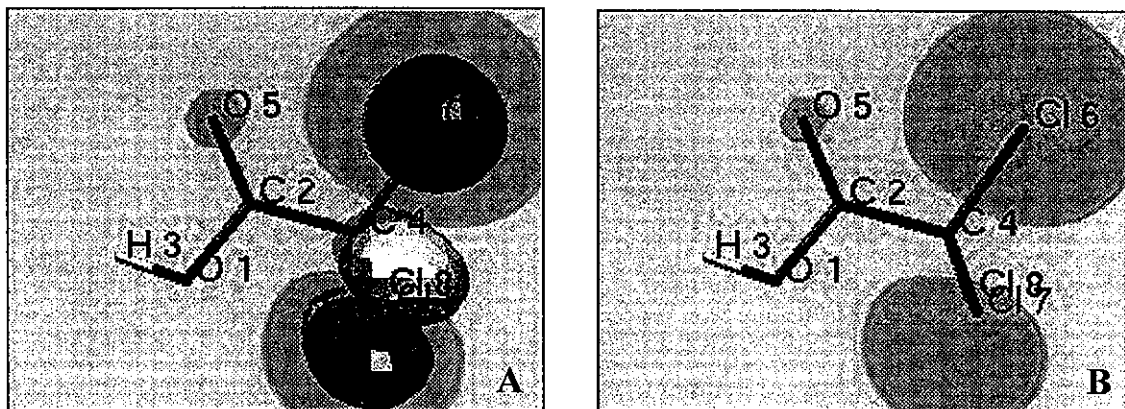


Fig.12 Orbitales canónicos de Dyson para el ácido tricloroacético: A) Representación en 3D. B) Representación en 2D.

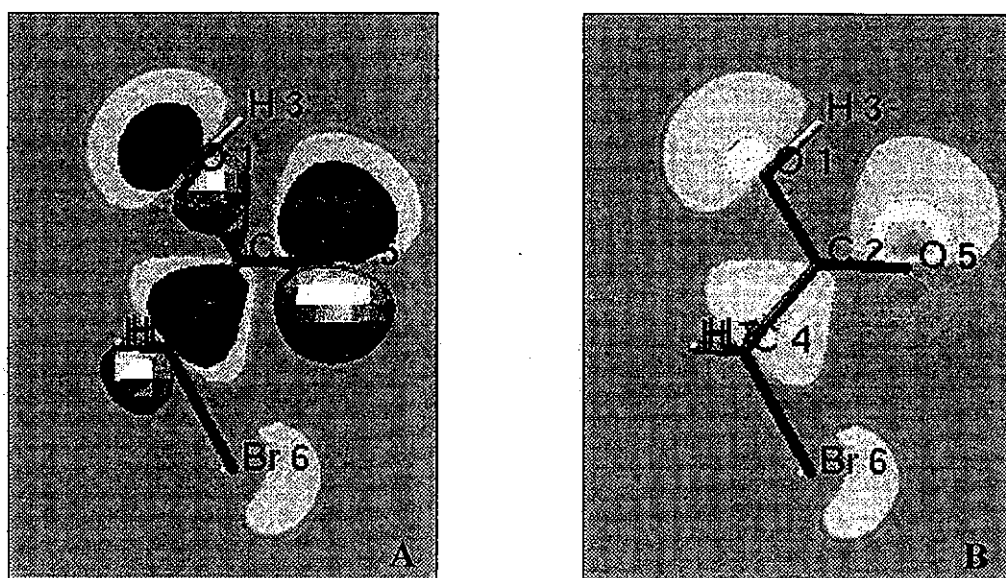


Fig.13 Orbitales canónicos de Dyson para el ácido monobromoacético: A) Representación en 3D. B) Representación en 2D.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

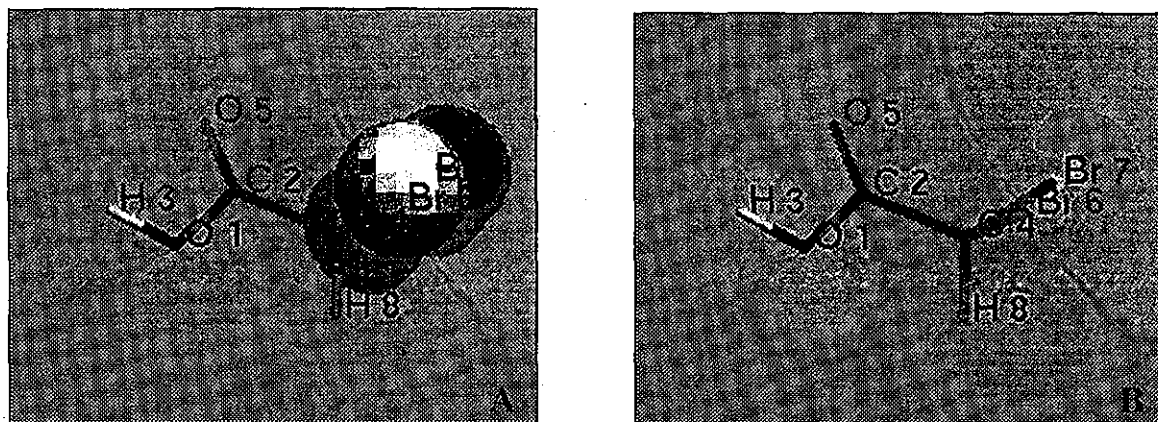


Fig.14 Orbitales canónicos de Dyson para el ácido dibromoacético: A) Representación en 3D. B) Representación en 2D.

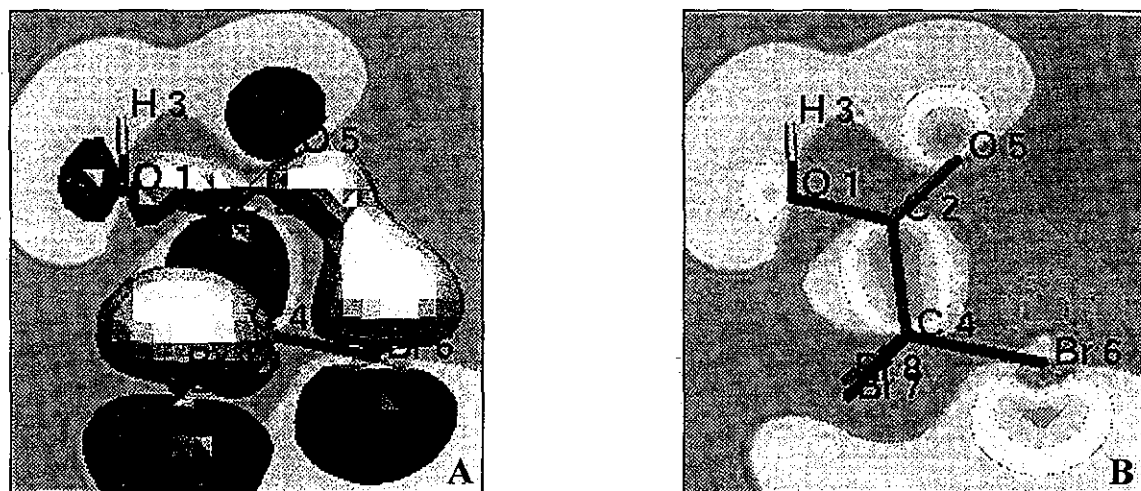


Fig.15 Orbitales canónicos de Dyson para el ácido tribromoacético: A) Representación en 3D. B) Representación en 2D.

Dada la naturaleza de la teoría del propagador electrónico lo que se visualiza en estas figuras son los orbitales de Dyson así como los diagramas de las amplitudes de las afinidades electrónicas lo cual nos muestra en donde esta la mayor

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

contorno y FDA'a para el ácido acético sin sustituir, seguidamente se muestran las figuras 10-15 en las cuales se observa que a medida que se sustituye el ácido acético con los diferentes halógenos el perfil de acidez observado en el ácido acético tanto en los contornos y las amplitudes se incrementan a medida que se incrementa el grado de sustitución. En función del comportamiento lineal descrito en las gráficas, así como los contornos observados en las figuras mencionadas se correlaciona satisfactoriamente el comportamiento de la acidez-grado de sustitución para los valores de pAP y pAE aplicando la teoría del propagador electrónico. Partiendo de los criterios antes discutidos se procedió a realizar el mismo estudio siguiendo la misma metodología para ácidos derivados del Silicio y del Aluminio. Los resultados se encuentran en las tabla 4 y 5. Este cálculo se justifica dado que no se conocen valores de pKa reportados para los diferentes cúmulos de Zeolitas, conociéndose solamente valores experimentales de pKa para dichos ácidos derivados de Sílice y Aluminio. Por otro lados al efectuar este cálculo vía propagador electrónico se pretendió obtener valores confiables para la construcción de una curva patrón que nos permitiera predecir la acidez para los distintos cúmulos, visualizando los diferentes contornos de Dyson (Fig.16-18), y para los diferentes anillos de zeolita.

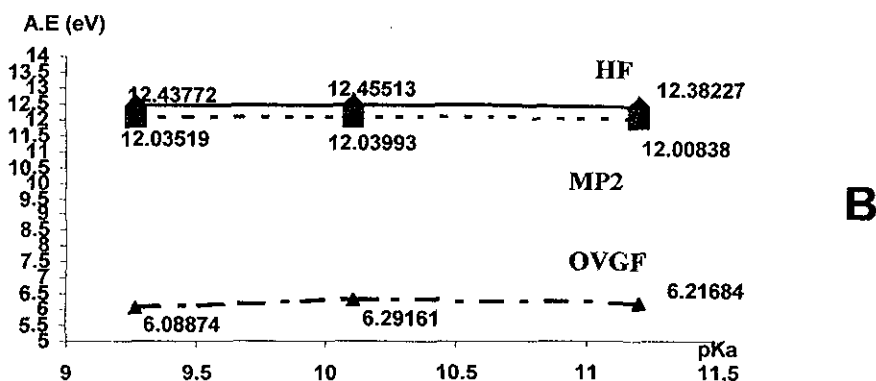
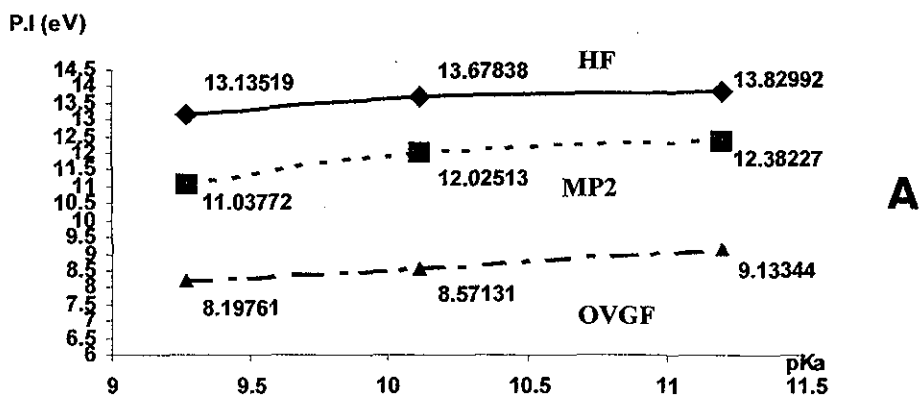
ACIDO	pKa	HF	MP2	OVSF/AE
H ₂ SiO ₃	9.27	13.13519	11.03772	8.19761
H ₂ SiO ₄	10.11	13.67838	12.02513	8.57131
H ₂ AlO ₃	11.2	13.82992	12.38227	9.13344

Tabla 4: Valores de energía y correlación electrónica encontrado para la Afinidad electrónica para los diferentes derivados de ácidos del silicio y aluminio utilizados para la elaboración de la curva patrón.

ACIDO	pKa	HF	MP2	OVSF/AP
H ₂ SiO ₃	9.27	12.43772	12.03519	6.08874
H ₂ SiO ₄	10.11	12.45513	12.03993	6.29161
H ₂ AlO ₃	11.2	12.38227	12.00838	6.21684

Tabla 5: Valores de energía y correlación electrónica encontrado para el potencial de ionización para los diferentes derivados de ácidos del silicio y aluminio utilizados para la elaboración de la curva patrón.

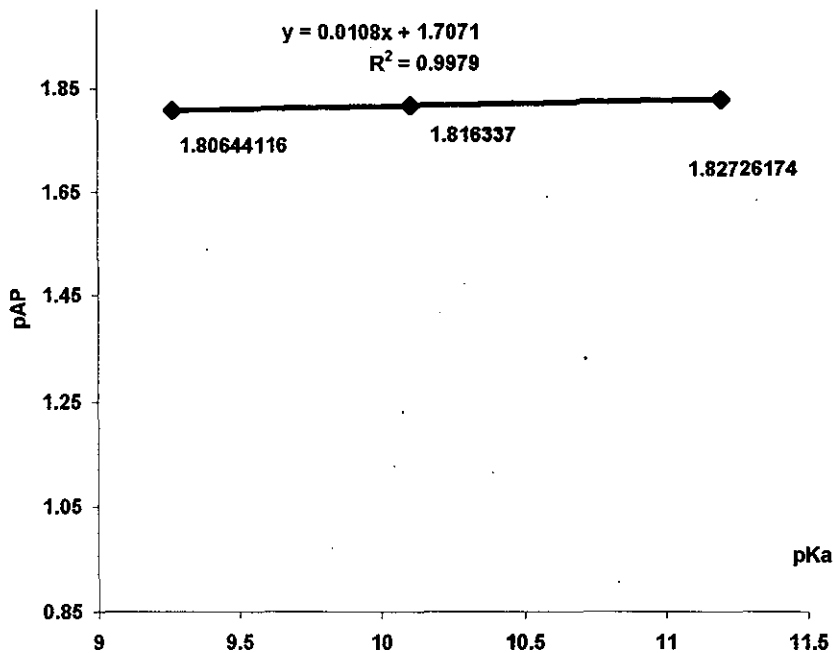
En las tablas 4 y 5 se presentan los valores de energía calculados para los diferentes niveles de teoría probados anteriormente y relacionados con el pKa. Es de notarse que éstos ácidos son mas fuertes comparativamente con la familia clorada y bromada.



Gráfica 3. Grafica de los valores de las tablas 5 y 6 para los diferentes derivados de ácidos de Sílice y Aluminio. A) Comportamiento del P.I. B) Comportamiento del A.P.

De igual manera podemos observar que el comportamiento descrito por el método del propagador electrónico estima de mejor forma el factor de correlación (tabla 6) A partir de este hecho la idea de obtener una curva patrón se logra pudiendo observar el comportamiento esperado en la gráfica 4. Es importante mencionar que dado los resultado que se han venido obteniendo con anterioridad permitió evaluar el comportamiento para las graficas 3 y 4 sin necesidad de efectuar un cálculo a nivel MP4.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 4: Gráfica de la curva patrón de los diferentes ácidos derivados de Sílice y Aluminio versus pKa'a conocidos para dichos ácidos.

ACIDO	pKa	pAE
H_2AlO_3	11.2	1.82726174
H_2SiO_4	10.11	1.816337
H_2SiO_3	9.27	1.80644116

Tabla 6: Valores finales de la curva patrón de los diferentes derivados de ácidos de sílice y aluminio con pKa's reportados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A partir de este hecho se procedió a calcular los valores de pAP para los cúmulos de zeolita así como para los anillos de 4, 6, 12 miembros descritos. Los valores obtenidos están registrado en las tablas 7 y 8 respectivamente y estos fueron graficados como se observa en la gráfica 5.

DERIVADO	pAP	CUMULO	pAP
H_2AlO_3	1.82726174	SiOHAl	1.07927606
H_2SiO_4	1.816337	SiOH	0.87402003
H_2SiO_3	1.80644116	AlOH	0.83672973

Tabla 7: Valores de pAP para los derivados de Sílice y Aluminio y cúmulos de sílice. Obsérvese ya en la tabla como la energía de un sitio ácido constituido por Si y Al le da más propiedades ácidas a la estructura

Como se observa en la gráfica los valores de pKa para los cúmulos de SiOH, AlOH, SiOHAl se encuentran muy por debajo respectivamente a sus análogos ácidos ya que éstos presenta mayor número de oxígenos los cuales aparentemente se ven favorecidos ya que se tienen en los análogos mayores sitios ácidos donde puedan formarse enlaces hidrógeno-oxígeno aumentando el grado de acidez de éstos análogos frente a los cúmulos. Por otro lado, al parecer cuando se incrementa la relación Si-OH-Al conjuntamente con el incremento de OH, la acidez de los cúmulos se ve ligeramente aumentada estimándose la acidez entre los valores de pKa de 9.0-9.2.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3 Predicciones de acidez en cúmulos de Si/Al.

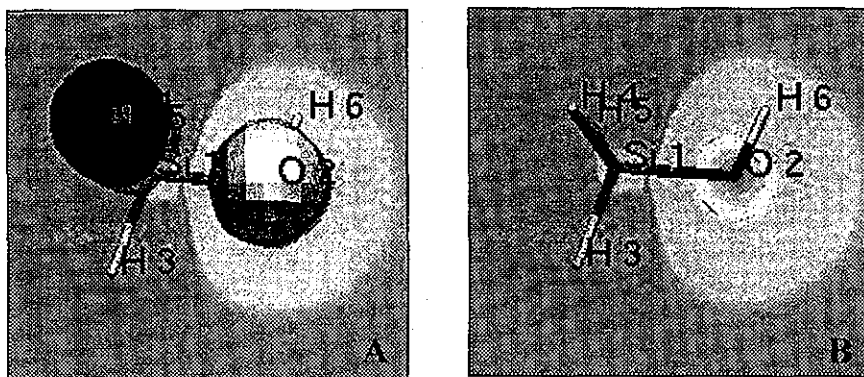


Fig. 16: Orbitales canónicos de Dyson para el cúmulo de SiOH . A) 3D y B) Contornos de Dyson para la distribución electrónica en 2D.

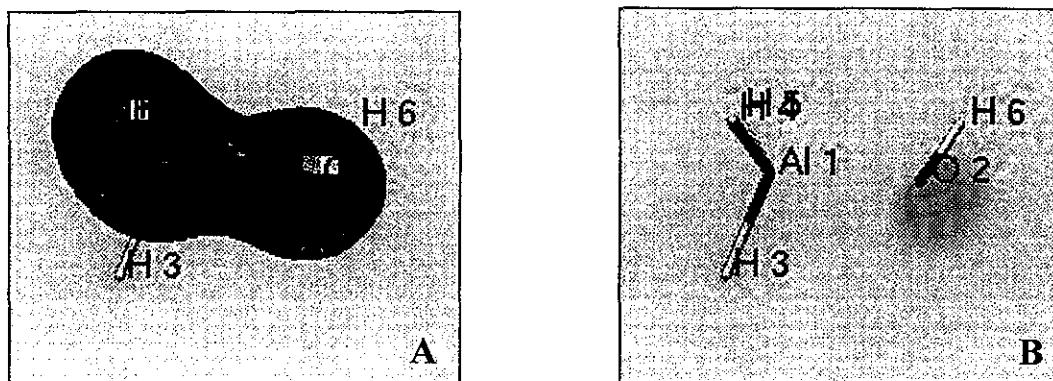


Fig. 17: Orbitales canónicos de Dyson para el cúmulo de AlOH . A) 3D y B) Contornos de Dyson para la distribución electrónica en 2D.

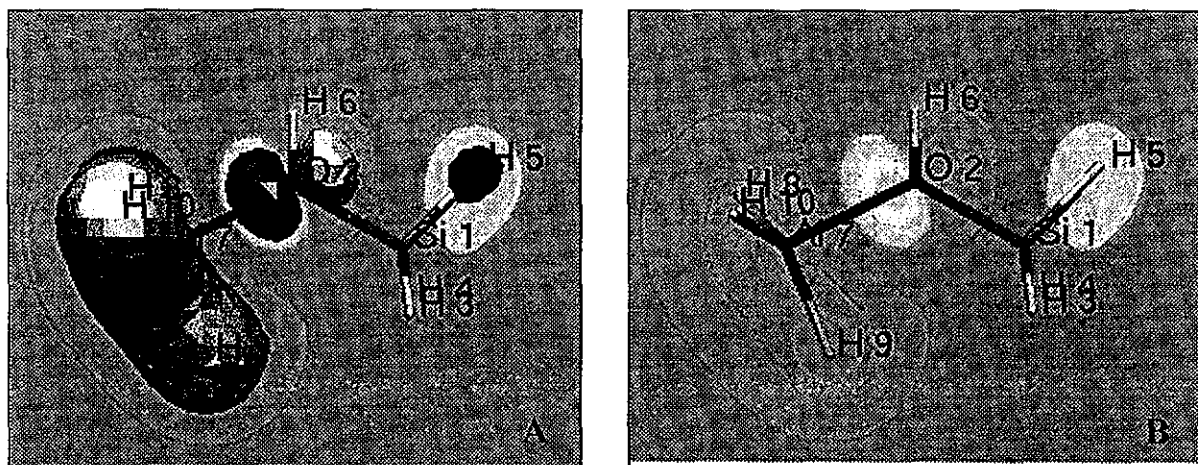
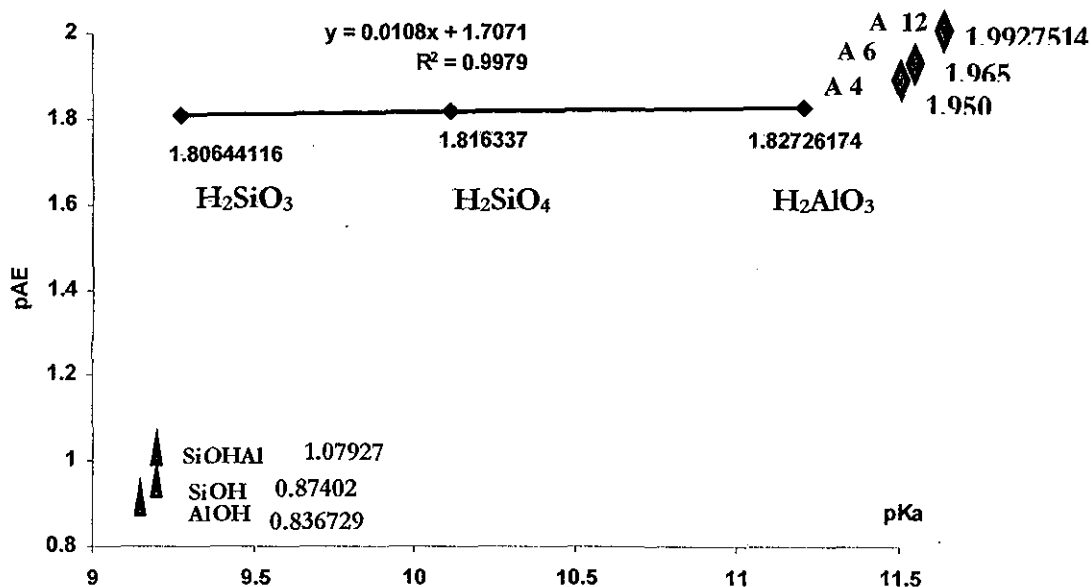


Fig. 18: Orbitales canónicos de Dyson para el cúmulo de SiOHAL . A) 3D y B) Contornos de Dyson para la distribución electrónica en 2D.

5.4 Anillos de 4, 6 y 12 miembros en zeolitas

ACIDO/ANILLO	pAP	pKa	pAP
H_2AlO_3	1.8272617 4	11.2	-
H_2SiO_4	1.816337	10.11	-
H_2SiO_3	1.8064411 6	9.27	-
A 4		-	1.9503341 4
A 6		-	1.9657940 1
A 12		-	1.9927514 8

Tabla 8: Valores de pAP para los anillos de 4, 6 y 12 tipo zeolitas. Se comparan los valores obtenidos para los anillos dentro de la tabla patrón conjuntamente con los ácidos derivados de Silicio y Aluminio cuyos pKa están reportados



Gráfica 5: Predicción del posible pKa para los diferentes cúmulos y anillos de zeolitas en función de la curva patrón obtenida anteriormente además de los valores reportados en la tabla 8.

En la gráfica 5 tabla 8 se representa los valores de pAE (N+1) de los cúmulos y de los anillos frente a los ácidos patrones con pKa conocidos. Es de notarse como los anillos alcanzan una acidez comparable y mayor que de los ácidos relacionados anteriormente. Sin embargo este incremento puede ser debido a la fortaleza del sitio así como a la cantidad de sitios presentes. Por esto resulta importante en estos sistemas analizar en los orbitales de Dyson las características de cada sitio ácido del anillo. Esta relación se modifica marcadamente cuando se trata de estructuras cíclicas con más de un sitio ácido (A4, A6, A12 en el gráfico) observándose que el pKa aumenta de manera representativa a medida que aumentan dichos sitios. Este aumento en la acidez de los anillo son representados a través de los diagramas de Dyson(figuras 20-X). Por otro lado resulta interesante que al aparecer estructuras Si-OH-Al aunque el número de oxígenos no se incrementa, la acidez de los cúmulos se ve incrementada ligeramente los valores de pKa entre 9.0-9.2. La estructura Si-OH-Al es la unidad fundamental de los sitios ácidos para los anillos de zeolita. Para el caso de los anillos de A4, A6, A12 donde aumentan los sitios ácidos zeolíticos (Si-O(H)⁺-Al) la acidez aumenta ligeramente.

5.5 Predicciones de acidez en anillos tipo Zeolitas

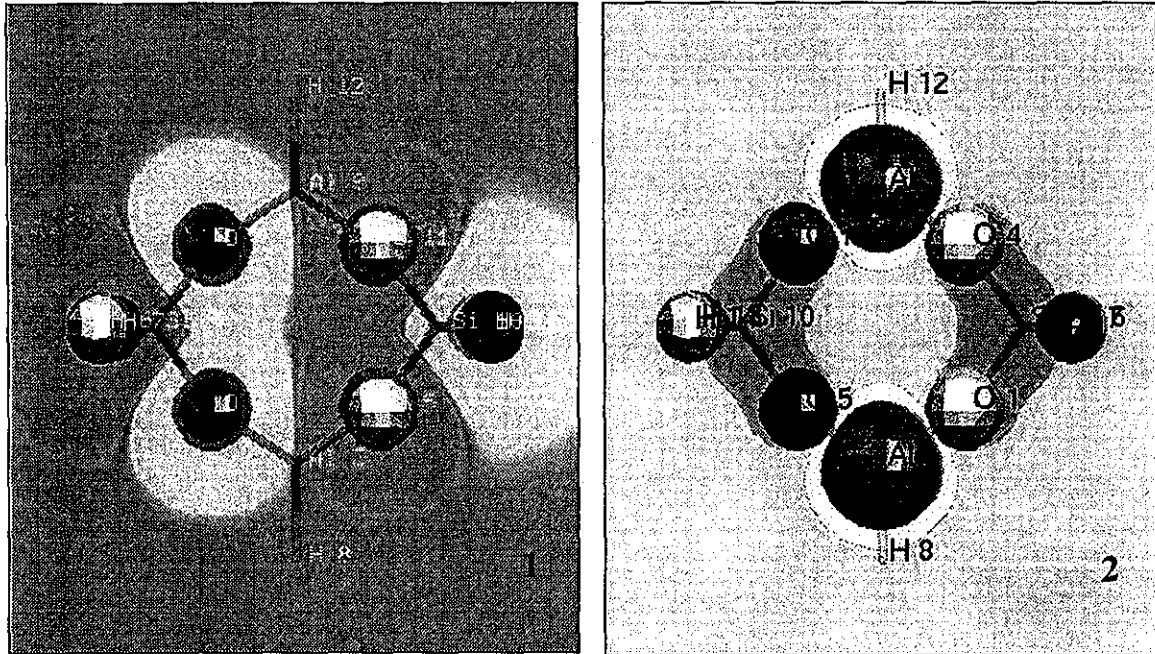


Fig.19: Orbitales y contornos de Dyson (N+1) (1-2) para el anillo de 4 elementos. La figura 1 solamente se observan los orbitales para los átomos de Silicio y oxígeno; en la figura 2 solamente son observables los orbitales de los átomos de Aluminio y oxígeno.

Nótese que los sitios ácidos en los orbitales de Dyson muestran un patrón de distribución para la afinidad electrónica bastante definido. Al analizar dichos patrones en las estructuras 1 y 2 de la figura 19 vemos que éstos cambian de manera marcada donde se observa una deslocalización hacia los átomos de aluminio donde los orbitales de Dyson son más grandes comparativamente con los átomos de silicio. Dada deslocalización de los orbitales del oxígeno hacia los átomos de aluminio se puede afirmar que la función de éste es la de favorecer marcadamente el sitio ácido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por lo tanto se concluya que el aluminio contribuye a la deslocalización de la distribución del orbital de Dyson para el oxígeno y favorece el sitio ácido que da la fortaleza. De manera análoga y siguiendo la misma metodología se analizaron los diagramas de distribución de los orbitales de Dyson para la afinidad electrónica (Lumo N+1) de los anillos A6 y A12 representados en la figura 20.

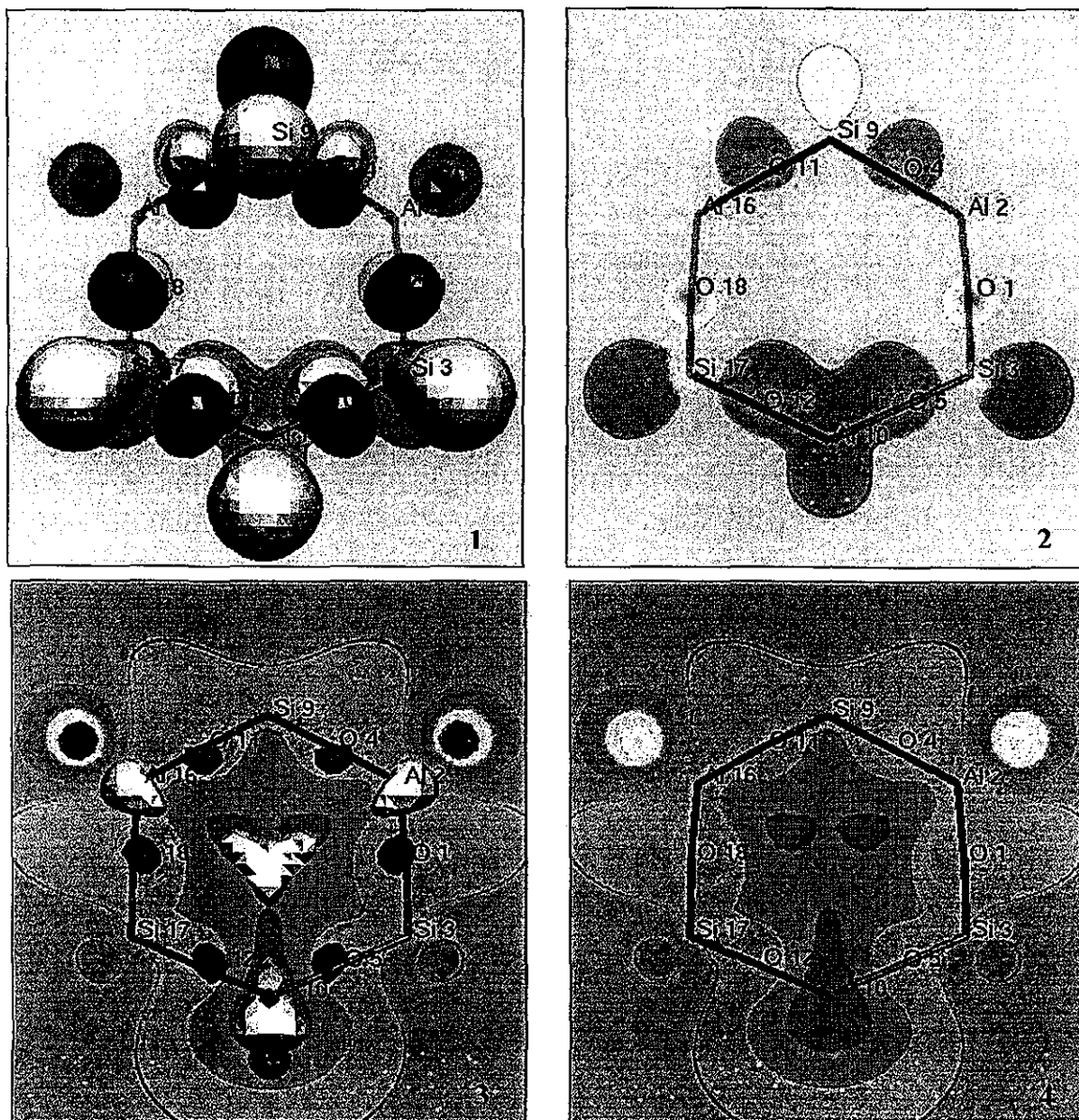
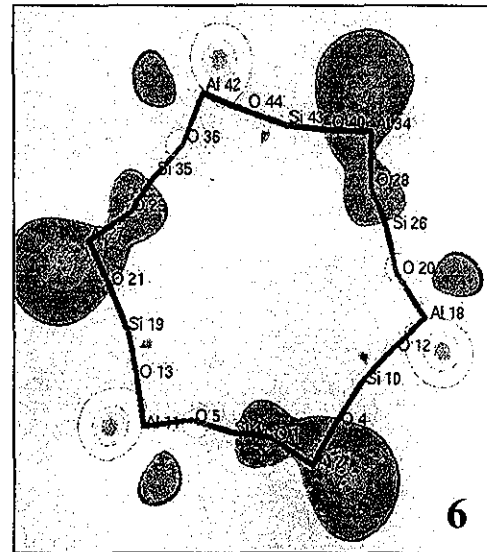
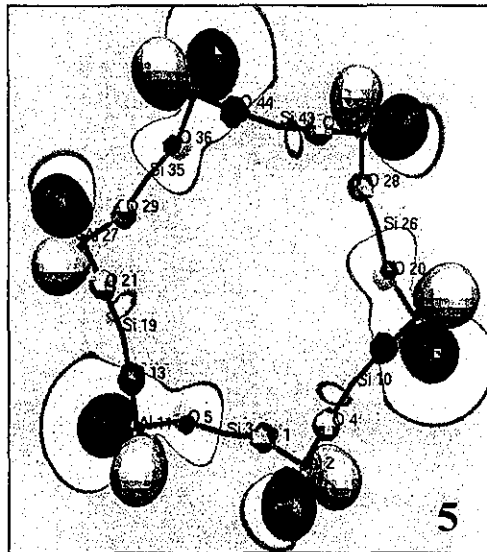
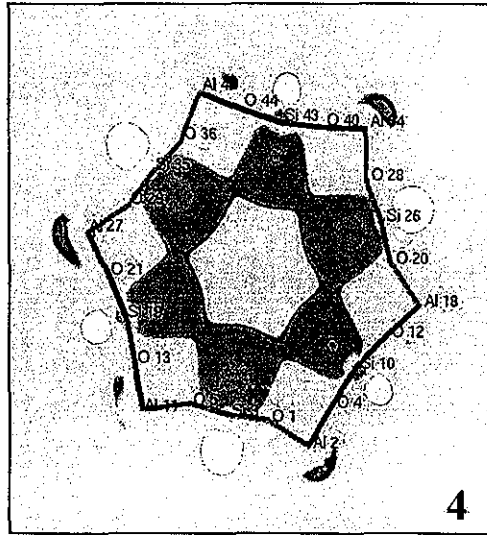
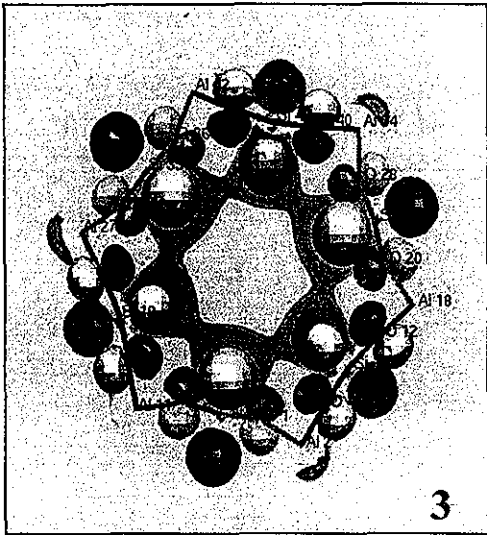
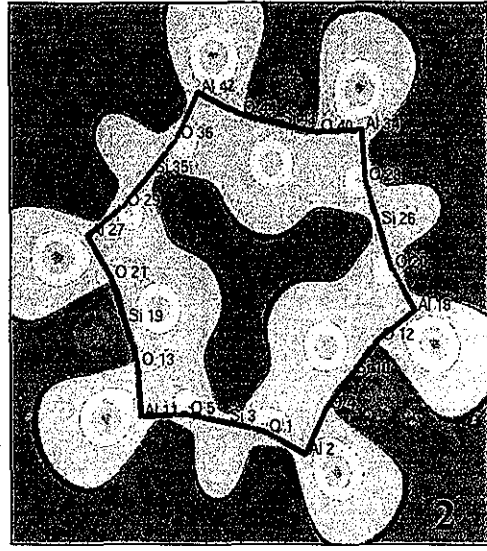
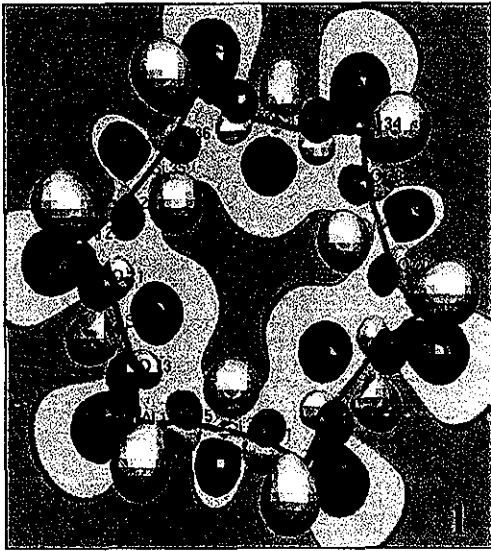


Fig.20 Orbitales y contornos de Dyson (Lumo N+1) para el anillo de 6. 1-2) Orbitales y contornos para silicio, 3-4) Orbitales y contornos para aluminio



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig.21 Orbitales y contornos de Dyson (Lumo N+1) para el anillo de 12. 1-2) Orbitales y contornos completos tanto para los orbitales de silicio y aluminio, 3-4) Orbitales y contornos para silicio, 5-6) Orbitales y contornos para aluminio.

Este cambio se debe a la competencia entre la distribución de los átomos de Silicio y Aluminio mostrando un comportamiento en el cual la predicción de la acidez en estos anillos, lejos de localizarse en un punto definido de la estructura, como se observa en el caso del anillo de 4 elementos, tiende a deslocalizarse a medida que se incrementa el tamaño del anillo lo cual no permite decir que la acidez se encuentra localizada en un sitio específico de la estructura. Tal acervación se acentúa de manera clara cuando observamos los contornos de Dyson en el anillo de 12 elementos (Fig. 21). Solamente se puede observar una distribución de acidez deslocalizada sobre toda la superficie del anillo describiendo un contorno simétrico y voluminoso lo cual conlleva que los valores predecibles deberán de encontrarse por arriba de aquellos en los cuales la relación Si-OH-Al sea menor respecto a la curva patrón (Fig. 19-21).

5.1 Conclusiones.

Con base en los resultados obtenidos y a partir del análisis de los resultados conjuntamente con la discusión previamente descrita podemos argumentar las siguientes conclusiones para este estudio.

- 1.- El comportamiento observado en las gráficas calculadas descritas en la discusión, revela que la mejor correlación lineal, para los diferentes niveles de teoría utilizados en esta investigación es aquella obtenida mediante el propagador electrónico.
- 2.- El cálculo OVGf presenta mayor efectividad ante los otros niveles de teoría ya que este método evalúa cantidades directamente observables sin la necesidad de calcular energías totales o diferentes funciones de onda para muchas partículas.
- 3.- La teoría del propagador electrónico proporciona una evaluación exacta de las ecuaciones monoelectrónicas de Hartree-Fock así como su significado físico, la ecuación de Dyson es mucho más potente para el cálculo del factor de correlación y es posible mejorar cada aproximación sistemáticamente. En cambio, otro tipo de ecuaciones, no permite mejorar los potenciales de intercambio y el factor de correlación.
- 4.- El comportamiento gráfico describe de manera clara que a medida que la afinidad protónica (AP) aumenta, la afinidad electrónica (AE) disminuye mostrando una tendencia inverso uno respecto al otro.

5.- Los contornos observados correlacionan satisfactoriamente el comportamiento de la acidez-grado de sustitución para los valores de pAP y pAE observándose que cada valor de energía para los pAE y pAP corresponde rigurosamente a un orbital de Dyson siendo esto de gran ventaja para la interpretación de los datos de los valores de energía como lo es para el caso del concepto de pAP y pKa.

6.- Los valores de pKa calculados con el método del propagador electrónico para los cúmulos de Si-OH, Al-OH, Si-OH-Al se encuentran muy por debajo respectivamente a sus análogos ácidos de la curva. Sin embargo, cuando se incrementa la relación Si-OH-Al conjuntamente con el incremento de OH, la acidez de los cúmulos se ve ligeramente aumentada entre 9.0-9.2 dentro de la escala de pKa.

8.- El comportamiento de esta relación se modifica acentuadamente cuando se trata de estructuras cerradas (Figs. 19-26). Dado que se incrementa la relación Si-OH-Al respecto a las especies de la curva patrón se nota claramente que la acidez aumenta de 11.2 a 11.5 para la escala de pKa dada para dichos anillos.

9.- Este cambio se debe a la competencia entre la distribución de los Silicios y los Aluminios mostrando un comportamiento de tal forma en el cual la predicción de la acidez en estos anillos lejos de localizarse en un punto definido de la estructura, como se observa en el caso del anillo de 4 elementos, tiende a deslocalizarse a medida que se incrementa el tamaño del anillo lo cual no permite

decir de manera certera que la acidez se encuentra localizada en un sitio específico de la estructura. Los algoritmos del propagador electrónico son eficientes, ya que como se ha reportado en la literatura, no existe un sitio exacto de acidez para anillo de 4 y 6 elementos, y no se han reportado hasta ahora valores predictivos de acidez para anillos de 12 miembros con ningún método ab initio conocido.

10.- Solamente se puede observar una distribución de acidez deslocalizada sobre toda la superficie del anillo describiendo un contorno simétrico y voluminoso lo cual conlleva que los valores predecibles deberán de encontrarse por arriba de aquellos en los cuales la relación Si-OH-Al sea menor respecto a la curva patrón.

11.- La teoría del propagador electrónico demuestra ser un método bastante efectivo para estudiar reactividades químicas, mostrando que la predicción de la acidez en cúmulos de zeolitas en una escala de pKa tiene un intervalo de 9.0 a 9.02.

12.- La predicción de la acidez para sistemas cerrados con estructuras de 4, 6 y 12 miembros, los valores de pKa van de 11.2-11.5.

13.-Se confirma que el sitio ácido de la zeolita se encuentra dentro de la estructura Si-OH-Al.

14.- La afinidad Electrónica, esto es, $N+1$, puede ser un buen índice que correlaciona la acidez como lo ilustran las gráficas y las densidades de Dyson en las figuras antes observadas.

15.- El reconocimiento del número de sitios ácidos observados en las estructuras, produce un aumento muy significativo de la acidez lo cual consta que la afinidad electrónica de los anillos de A4, A6, A12 respecto al sistema Si-OH-AL se puede identificar como un patrón de acidez.

Apéndice A. Teorema de Koopman ¹¹³.

En esta sección solamente se presenta una breve explicación de la aproximación Hartree-Fock (HF) y la derivación del teorema de Koopman (KT). La nomenclatura utilizada es la descrita por Szabo y Ostlund (Modern Quantum Chemistry : 9,pp123-128).

Asumamos que los sistemas químicos bajo consideración (capa cerrada con N electrones) pueden ser descritos como un determinante de Slater con una función de onda $|\Psi_0\rangle$, construída para un conjunto de espin-orbital N-ortonormal $\{X_1, X_2, X_3, \dots, X_N\}$:

$$|\Psi_0\rangle = (X_1, X_2, X_3, \dots, X_N) \quad \mathbf{A.1}$$

La aproximación HF consiste en encontrar aquellos espin-orbitales cuyo valor principal minimizado (E_0) se encuentre dentro del Hamiltoniano \mathbf{H} en $|\Psi_0\rangle$.

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ [ii|jj] - [ij|ij] \} \quad \mathbf{A.2}$$

con

$$\langle i | h | i \rangle = \langle X_i | h | X_i \rangle = \int dx_1 X_i^*(x_1) h(x_1) X_i(x_1) \quad \mathbf{A.3}$$

donde $h(x_1)$ es el Hamiltoniano usual para el core de un electrón y

$$[ij|kl] = [X_i X_j | X_k X_l] = \int dx_1 dx_2 X_i^*(x_1) X_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} X_k^*(x_2) X_l(x_2) \quad \mathbf{A.4}$$

La condición de normalización en E_0 conlleva los requerimientos de que los espin-orbitales ocupados $\{X_1, X_2, X_3, \dots, X_N\}$ se expanda hacia un subespacio de Fock cuyo operador \mathbf{f}

$$\mathbf{f}|X_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} |X_b\rangle, \quad \forall a \in 1, 2, \dots, N \quad \mathbf{A.5}$$

donde \mathbf{f} es definido como

$$\langle X_i | \mathbf{f} | X_j \rangle = \langle X_i | h | X_j \rangle + \sum_{k=1}^N [ij|kk] - [ik|kj] \quad \mathbf{A.6}$$

La ecuación **A.5** expresa los requerimientos que los elementos de la matriz de Fock entre los espin-orbitales ocupados y virtuales deberán de ser cero. De manera particular, podemos tomar una transformación unitaria de tal forma que la matriz ε con elementos

$$\varepsilon = \langle X_i | \mathbf{f} | X_j \rangle \quad \mathbf{A.7}$$

sea la diagonal. Estos espin-orbitales son entonces llamados “canónicos”. De esta manera se puede evaluar el potencial de ionización (PI) del sistema, esto es, la energía requerida para retirar un electrón de la parte neutra de la molécula. Por otro lado, es claro que se desea aproximarse al PI con una buena descripción.

Podemos describir, un nivel HF, que la densidad electrónica del sistema iónico esta descrita como la parte neutral en la cual la densidad del orbital es mínima para el electrón retirado. Esto conlleva suponer que aquellos N-electrones restantes no cambian su espacio parcial de distribución dentro de la molécula durante el proceso de ionización, conociéndose esto como una aproximación con orbitales congelados. Por lo tanto se puede describir a la ionización molecular como un determinante simple utilizando HF. A partir de estas suposiciones el teorema de Koopman se enuncia como “ La diferencia de las energías entre la energía E_0 en HF para un sistema de N- electrones será igual a la energía del orbital relativo al espin-orbital “canónico” y ésta es una aproximación estimada del PI para un sistema de N-electrones”. Podemos enunciar este mismo teorema para la afinidad electrónica, sin embargo, al parecer no afina de manera precisa con la segunda formulación del teorema de Koopman.

Apéndice B. Derivación para las aproximaciones de Tamm-Dancoff (TDA) para el operador 2p-h. Modelo de expansión en el subespacio del complemento ortogonal ³⁵.

La ecuación matricial de Dyson

$$\mathbf{G}(E) = \mathbf{G}_0(E) + \mathbf{G}_0(E) \Sigma(E) \mathbf{G}(E) \quad \mathbf{B.1}$$

donde la matriz para la auto energía $\Sigma(E)$ tiene la siguiente expansión.

$$\Sigma(E) = [\mathbf{a} | \mathcal{V} + \mathcal{V} \hat{T}_0(E) \mathcal{V} + \mathcal{V} \hat{T}_0(E) \mathcal{V} \hat{T}_0(E) \mathcal{V} + \dots | \mathbf{a}] \quad \mathbf{B.2}$$

Introduciendo la reducción de la resolvente para el Hamiltoniano total del superoperador $\hat{T}(E)$, lo cual es justamente la proyección de la resolvente del superoperador en el complemento ortogonal.

$$\hat{T}(E) = \hat{P} [\alpha \hat{O} + (E \hat{I} - \hat{H}_0) \hat{P} - \hat{P} \mathcal{V} \hat{P}]^{-1} \hat{P} \quad \mathbf{B.3}$$

La expansión de la auto energía fue descrita anteriormente en la forma cerrada como

$$\sum(E) = (\mathbf{a}|\hat{V}\mathbf{a}) + (\mathbf{a}|\hat{V}\hat{T}(E)\hat{V}\mathbf{a}) \quad \mathbf{B.4}$$

Más adelante se mostrará que cuando la forma canónica de la matriz del operador densidad se usa para evaluar los promedios del operador. Cuando \hat{F} es la proyección exacta del complemento ortogonal como se muestra

$$\hat{P} = \hat{I} - \hat{O} \quad \mathbf{B.5}$$

el término $\hat{P}\hat{V}\hat{P}$ de la ecuación B.3 es el responsable para la generación del producto de operadores que se expande en este subespacio. Esta expansión, en términos de la forma inversa conjuntamente con su aplicación repetitiva para cada de la expansión perturbativa genera producto de operadores muy largos que solamente son limitados por el número de electrones en el estado de referencia.

Para este caso, en lugar de permitir todos los posibles productos de operadores, se restringen estos, y se hace posible identificar los diagramas específicos para todos los ordenes de la expansión. Esta restricción del producto de operadores en el complemento ortogonal se logra aproximando el proyector ortogonal como

$$\hat{P} = |\mathbf{f}\rangle\langle\mathbf{f}| \quad \mathbf{B.6}$$

Este tiene ahora el efecto de proyectarse desde la expansión perturbativa solamente para aquellos productos de operadores en los cuales descansa la expansión del subespacio $\{f\}$. La aproximación de \hat{P} dada en la ecuación B.6 deberá de conservar las propiedades exactas del proyector y deberá de ser ídem potente, auto adjunto y ortogonal a \hat{O} . Una de las aproximaciones que ha facilitado las aplicaciones computacionales es la conocida como el “desplazamiento de colisiones de Born”. En esta aproximación diagonal se restringe la suma de los índices de los espin-orbitales en la cual se niega las últimas dos sumatorias conllevando a la expansión de la expresión para la auto energía

$$\sum (E)_{ij}^{2p-hTDA} = \frac{1}{2} \sum_{k,l,m} N_{klm} \frac{\langle ik||lm\rangle\langle lm||jk\rangle}{(E + \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_i) - \Delta} \quad \text{B.7}$$

donde

$$\Delta = \langle ml||ml\rangle(1 - \langle n_m \rangle - \langle n_l \rangle) - \langle kl||kl\rangle(\langle n_k \rangle - \langle n_m \rangle) - \langle kl||kl\rangle(\langle n_k \rangle - \langle n_l \rangle) \quad \text{B.8}$$

La ecuación B.8 difiere de la ecuación B.7 en el factor $\frac{1}{2}$ del primer término. La inserción de este factor en la diagonal 2p-h TDA se hace necesaria para prevenir el sobreconteo de los diagramas en los cuales los desplazamientos de las energías de ionización se encuentran entre el intervalo de 0.3-0.4 eV.

Apéndice C. Algoritmo OVGf.^{30,35,36,38,40,51-55,62}

El algoritmo OVGf se emplea para seleccionar y estimar el efecto de las aproximaciones de matrices de cuarto orden y de orden superior a partir de la formulación de Niessen³⁴ dada para los métodos A, B y C.

$$\text{Si } \omega_A > 15 \text{ eV y } |X_r| \leq 0.85 \Rightarrow$$

$$\text{Si } \sum^2 < 0.6 \text{ y } |X_r^c| \leq 0.85 \Rightarrow \text{use C}$$

Resto úsese A.

$$\omega_A > 15 \text{ eV y } |X_r| \leq 0.85 \text{ y } \omega_B > 15 \text{ eV y } |X_r^{2-p}| \leq 0.85 \text{ y } |X_r^{2-p}| \leq 0.85 \Rightarrow$$

$$\text{Si } \sum^2 < 0.6 \text{ use C}$$

Resto úsese B

$$\text{Si } \omega_A > 15 \text{ eV y } |X_r| \leq 0.85 \text{ y } \omega_C > 15 \text{ eV y } |X_r^c| \leq 0.85 \Rightarrow \text{use C}$$

Resto use B.

El método recomendado por Niessen y V. Ortiz es el método B, ya que este último está parametrizado por lo que lo hace mayormente confiable frente a los métodos A y C. Por otro lado, actualmente se encuentra en desarrollo nuevos algoritmos para el cálculo del propagador electrónico como lo es el algoritmo P3, el cual en esencia es una expansión hasta tercer orden de la matriz propagador. Sin embargo, este algoritmo se encuentra actualmente en evaluación sobre sistemas químicos sencillos pues el método de P3 no contiene valores de parametrización.

Bibliografía.

1. Schrödinger, E., Annalen der Physik, 79, 361. 1926.
2. Baggott, J., The Meaning of Quantum Theory. Oxford Science Publications. Oxford University Press. New York. 1994. Pág., 1-67, y referencias en él citadas.
3. De la Peña, L. Introducción a la mecánica Cuántica. Ediciones Científicas Universitarias. Fondo de Cultura Económica UNAM, Segunda Edición., 1991., Cap. 3, Págs. 53-68, Cap. 4, Págs. 75-87., Cap. 5., Págs. 97-105.
4. Messiah, A., Quantum Mechanics. Vol I., Wiley & Sons. Inc., New York., 1958., Págs. 45-59., 115-149.
5. Gasiorowicz, S., Quantum Physics., Wiley & Sons., 1974. Primera edición .Caps. 2, 3, 9.
6. Robinett, W., R., Quantum Mechanics oxford university Press. New York., 1997., caps., 2, 3.
7. Jasprit Singh., Quantum Mechanics. Fundamentals and applications to technology. Wiley-Interscience, 1997. USA., Págs. 153-160.
8. Dirac, P. A. M. The principles of quantum mechanics, 4th. Edition, Clarendon Press, Oxford. 1958
9. Hermann, Armin. The genesis of quantum theory (1899- 1913). MIT, Press, Cambridge.
10. Von Neumann, John. Mathematical foundations of quantum mechanics. 1955. Princeton University Press.
11. L. Biberman et al en la URSS en 1949; L. Jánossy et al en Hungría en 1958; R.L. Pflieger y L. Mandel en EUA. en 1967.
12. B. Friedman. Principles and techniques of applied Mathematics., Wiley, N.Y., 1956.
13. E. Butkov., Mathematical Physics., Addison-Wesley, Mass., 1968, cap. 6.

14. Levine. Ira. Química Cuántica, Editorial AC, Madrid España. 1977. Capítulos 2 - 4.
15. A. David Wunsch., Variable compleja con aplicaciones. Person Educación Segunda Edición, 1997, Capítulos 4 y 6.
16. N.L.Allinger, M.P.Cava., et.al. Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York, 1997.
17. J.K. Burdett, Molecular Shapes, John Wiley and Sons, New York, 1980)
18. J. Almöf, K. Faegri y K Korsell., J. Comp. Chem. 3., 385(1987).
19. L. Greengard y V. Rohlkin, J. Comp. Phys. 73, 325(1987).
20. R.G. Parr y W. Yang., Density functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university Press, Oxford, 1989.
21. E.S. Kryachko y E.V. Ludeña, Energy Density Functional Theory of Many Electron Systems, Kluwer Academic, Boston, 1990).
22. J. Sadlej. Semiempirical Methods of Quantum chemistry, Halsted Press, New York, 1985.,
23. J.J.P. Stewart, Reviews of Computational Chemistry. K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd. Editors. VCH publishers, New York(1990).
24. R. Shepard, Adv. Chem. Phys. 69, 63, 1987.
25. R.J. Bartlett, Ann. Rev. chem, 32, 259, 1981.
26. R. Shepard, Adv. Chem. Phys. 69, 63, 1987.
27. R.J. Bartlett, Ann. Rev. Chem, 32, 259, 1981
28. R.J. Bartlett, J. Phys. Chem., 93, 1697, 1989.
29. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 43, 52, 1965.
30. J. Linderberg y Y. Ohm., Propagators in Quantum Chemistry, Academic Press, New York 1973.

31. B. Pickup y O. Goscinski, Mol. Phys. 26, 1013, 1973.
32. L.S. Cederbaum y W. Domcke, Adv. Chem. Phys. 36, 206, 1977.
33. J. Simons, Theor. Chem. Adv. Persp. 3, 1, 1979., M.F. Herman.
34. K.F. Freed y D.L. Yeager, Adv. chem. Phys. 48, 1, 1981.
35. Y. Öhrn y G. Born, Adv. Quant. Chem. 13, 1, 1981.
36. W. Von Niessen, J. Schirmer y L.S. Cederbaun, Comput. Phys. Rep. 1, 57, 1984.
37. El residuo del polo en el propagador electrónico esta definido por: E_{polo} , E_{polo}
 $= \lim_{E \rightarrow E_{\text{polo}}} (E - E_{\text{polo}}) G_{\text{pg}}(E) (E - E_{\text{polo}})$.
38. Y. Öhrn y G. Born, Adv. Quant. Chem. 13, 1, 1981.
39. J.V. Ortiz., Computational Reviews of current Trends, vol. 2, 1-61, world Scientific, Singapore, 1997.
40. Y. Öhrn y G. Born, Adv. Quant. Chem. 13, 1, 1981.
41. G.D. Purvis, Y. Öhrn, J. Chem. Phys, 60, 10, 1974.
42. C.D. Johnson, Chem. Rev., 75, 755, 1975.
43. A. Pross, Adv. Phys. Org. Chem., 14, 1977.
44. B. Giese, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16, 125, 1977.
45. H. C. Brown, L. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 75, 6292, 1953.
46. L. M. Stock, H. C. Brown, Adv. Phys. Org. Chem., 1, 35, 1963 y referencias descritas en ese artículo.
47. T. Koopmans, Physica 1, 104, 1933.
48. J.T. Golab y D.L. Yeager, J. Chem. Phys. 87, 2925, 1987.
49. J.F. Stanton y J. Gauss, J. Chem. Phys, 101, 8938, 1994.

50. M. Nooijen y J.G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.*, 48, 15, 1993.
51. J.V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 99,6716,1993.
52. J.Bakem y B.T. Pickup, *Chem. Phys. Lett.* 76, 537, 1980.
53. J.V. Ortiz, *J. chem. Phys.* 99,6716,1993.
54. J. Baker y B.T. Pickup, *Chem Phys. Lett.* 76, 537, 1980.
55. Y. Öhrn, G Born., *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 13, pp: 4-9.
56. L.S. Cederbaun, W. Domcke, *Adv. Chem. Phys.* 36, 206, 1977.
57. L.S. Cederbaun, W. Domcke, J. schirmem., W. Von Niessen., *Adv. Chem. Phys.* 65, 115, 1986.
58. B. Pickup, O. Goscinski. *Mol. Phys.* 26, 1013, 1973.
59. W. Von Niessen, J. Schirmer., L.S.. Cederman, *Comput. Phys. Rep.*, 1, 57, 1984.
60. L.S. Cederman, *Theor. Chim. Acta.*, 31, 239, 1973.
61. J. Simons., S. Smith., *J. Chem. Phys.* 58, 4899., 1973.
62. G.D. Purvis., Y. Öhrn., *J. Chem. Phys. Lett.*, 33, 396, 1975.
63. J.V. Ortiz., *J. Chem. Phys.*, 99, 6716, 1993.
64. V. G. Zakrzewski., J. V. Ortiz., J. A. Nichols, D. Heryadi, D. L. Yeager, *Int. J. Quant. Chem.*, in press.
65. L.T. Redmon, G. Purvis y Y. Öhrn., *J. Chem. Phys.* 63, 5011, 1975.
66. M. F. Herman, K. F. Freed y D. L. Yeager, *J. Chem. Phys.* 72, 602, 1980.
67. J. Baker, *Chem. Phys. Lett.*, 79, 117, 1983; J. Baker, *J. Chem Phys.* 80, 2693, 1984.

68. Paul R. Halmos, *Finite Dimensional Vector Spaces* (Princeton university Press., 1948).
69. Seymour, L. *Álgebra Lineal*, Segunda Edición. Schawn. McGraw Hill., Capt. 5 y 12 1999.
70. Grossman, S. I., *Álgebra Lineal*, quinta edición. McGraw Hill., Capt. 4 1998.
71. Fraga, S. *Química Teórica, estructura, interacciones y reactividad*. consejo Superior de investigaciones científicas. Madrid. 1987. capítulo 13.
72. Hückel, E., Z., *Physick* 70, 204 . 1931.
73. Mulliken, R. S. , y Ermler, w. C., *Poliatomic Molecules of ab initio calculations*. Academic Press, New York, 1981(y referencias citadas allí).
74. Hasanein, A., Myron. W., *computational Methods in Quantum Chemistry*. Vol 2., world scientific Series in Contemporary Physics-Vol. 5, 1996,. Capitulo 2.
75. Carsky, P. Y Urban., *Lecture Notes in chemistry*, vol. 16., Springer-Verlag, New York, 1980.
76. Del Bene, J., Frich, M. Raghavachari, K. Y Pople, J.A.,J. *Phys. Chem.* 86, 1529, 1982.
77. Del Bene, J et al., *J. Phys. Chem.* 87, 3279, 1983.
78. Del Bene, J. *Comput. Chem.* 6, 298, 1985 y referencias.
79. Del Bene, J., (*Chem. Phys. Lett.* 94, 213,1983.
80. P. Pulay., *Mol. Phys.* 17, 1969.197.
81. W. J. Hehre, R.F. Stewart y J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51, 1969, 2657.
82. R. Ditchfield, w. j., Hehre y J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, 1971, 724.
83. P. C. Hariharan y J. A. Pople. *Theoret. Chim. Acta* 28 1973., 213.

84. F. Delgado, C. Álvarez, O. García, G. Penierres, C. Márquez. Synth. Commun., 21, 2127, 1991.
85. R. Martínez, M. Velazco, I. Martínez, I. Menconi, A. Ramírez, E. Ángeles, I. Regla y R. López. J. Heterocyclic Chem. 34.
86. Whan, D. A., Chemistry in Britain, 532-5, 1981.
87. Kerr, G. T., Scientific American, Julio, 82-7, 1989
88. Smart. L, Moore. E., Química del estado sólido. Addison Wesley Iberoamericana, 1995 pp 201-210.
89. Csicsery, S. M., chemistry in Britain, 473-7, 1985.
90. Fyfe, C. A., Thomas, J. M., Klinowski, J., Gobbi, G. C. Ang. Chem. (Int. Ed.), 22, 259-336, 1983.
91. Barrer, R. M., Hydrothermal Chemistry of zeolites, Academic Press, New York, 1982.
92. Ramdas .s., et al., Ang. Chem. (Int. Ed.), 23, 671-9, 1989.
93. Taft, R. W., Progress in Physical organic chemistry, Vol. 14. 247. Wiley, NY., 1983 (y referencias)
94. Bowers, M. T., Gas Phase Ion Chemistry., Vol. 2., Academic Press., N.Y.1979
95. Mason, R. S., Thermochemistry an its applications to chemical and biochemical system. Pp: 601, 627. Reidel Publishing. 1984.
96. Del Bene, .et al J. Phys. Chem, 6, 1529 (1982).
97. Del Bene et al., J. Phys. Chem.,87, 3279 (1983).
98. Del Bene., Comput. Chem., 6, 296, 1985,(y referencias).
99. Del Bene., Chem Phisc. Lett. 94, 213, 1983.
100. Catalán , J. et al., Chem Scripta, 24, 84, (1984).

101. Catalán, J. et al, J. Am. Chem. Soc. 101, 6520, 1970.
102. Scrocco, E., y Tomasi, J., Curr. Chem. 42., 95., 1973)
103. Catalán, J. et al, J. Am. Chem. Soc. 100, 1380, 1978.
104. Catalán, J. et al, J. Am. Chem. Soc. 106, 6552, 1983.
105. Aue, D. H., Webb, H. M. , Browers, M. T., J. Am. Chem. Soc., 97, 4135, 1975 y referencias.
106. Catalán, J. et al. J. Org. Chem. 49, 4379. 1984.
107. Martín, R. L. Shirley, D. A., J. Am. chem. Soc, 94, 5299, 1974.
108. Catalán, J. et al, Tetrahedron 39, 285, 1983 y referencias.
109. Brown, R. S., Tse, A., J. Am. Chem. Soc., 102, 5222, 1980.
110. Gaussian 94, Revisión E.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
111. Hyperchem 6.0. Hypercube inc.
- 112.- Molekel 4.1, P. Flukinger, H.P. Lhuti, S. Portman, J. Weber, Swiss Center of Scientific Computing, Mnno (Switzerland), 200-2001 .
- 113.- Celestino Angeli, Journal of Chemical Education, Vol.75, 11, 1494-96. 1988