

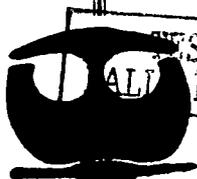


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CÁLCULO DEL AGUJERO DE INTERCAMBIO EN DIFERENTES SISTEMAS DE INTERÉS TEÓRICO Y QUÍMICO**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**  
**Q U Í M I C A**  
**P R E S E N T A :**  
**ROMELIA DEL CARMEN SALOMON FERRER**



**TESIS CON  
ALTA CALIDAD DE ORIGEN**

**MÉXICO, D.F.**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**2002.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis 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.

**Paginación**

**Discontinua**

## Jurado Asignado

Presidente	Prof. Sara Elvia Meza Galindo
Vocal	Prof. Francisco Miguel Castro Martínez
Secretario	Prof. Carlos Amador Bedolla
Primer Suplente	Prof. María de los Angeles Martínez Olmedo
Segundo Suplente	Prof. Sergio Meléndez Mercado

Esta tesis fue desarrollada en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la UNAM.

Asesor



Dr. Carlos Amador Bedolla

Sustentante

*Romelia del C. Salomón Ferrer.*  
Romelia del Carmen Salomón Ferrer.

**A mi familia  
y a mis amigos**

**Rome.**

## ÍNDICE GENERAL

Dedicatoria .....	ii
Jurado Asignado .....	iii
Índice General .....	iv
Índice de figuras .....	v
Prefacio .....	1
Agradecimientos .....	4
Notación y unidades empleadas. ....	5
Capítulo I: Introducción. Presentación del Problema. ....	7
1.1 Importancia del problema cuántico en la química. ....	9
1.2 ¿Qué hace al problema Cuántico tan difícil de resolver.....	10
1.3 Algunas soluciones. ¿Con qué contamos? .....	12
1.3.1 Métodos de un solo electrón. ....	13
1.3.2 Principio Variacional .....	14
1.3.3 Aproximación de Hartree. ....	15
1.3.4 Correlación e Intercambio. ....	18
1.3.5 Interacción de Configuraciones. ....	19
1.3.6 Funcionales de la Densidad. ....	20
1.3.7 Monte Carlo .....	23
Capítulo II: Matrices de Densidad y Agujeros. ....	25
2.1 Densidad electrónica. ....	25
2.2 Matrices de Densidad. ....	26
2.3 Energía de Correlación e Intercambio. ....	28
Capítulo III: Método de Cálculo. ....	32
Capítulo IV: Algunos sistemas sencillos. ....	38
Capítulo V: Algunos sistemas más complicados. ....	45
Capítulo VI: ¿Podemos interpretarlos? .....	60
6.1 Átomos y Moléculas .....	60
6.2 El caso del N <sub>2</sub> y CO .....	64

Capítulo VII: Discusión de Resultados y Conclusiones. ....	66
Capítulo VIII: Perspectivas. ....	68
Apéndices. ....	72
Referencias y Bibliografía.	

## PREFACIO

Para la mayoría de los no iniciados en la materia, el término genérico "Mecánica Cuántica" evoca la vanguardia de la Ciencia postmoderna: Un conjunto de términos y proposiciones complicadas, para las cuales no hay representación imaginativa posible. Ante esta audiencia, los postulados teóricos de la Mecánica Cuántica se presentan como la intersección entre Ciencia y Misticismo; como la demostración Físico Matemática de los límites de nuestro conocimiento.

Esta perspectiva no especializada se explica, en parte, porque algunos Filósofos e ideólogos de nuestros días han inferido y popularizado conclusiones un tanto precipitadas. Sin comprender cabalmente las aportaciones de esta disciplina, y sin tomar en cuenta la etapa actual de su desarrollo, han utilizado la proposiciones teóricas mas fácilmente comunicables de la Mecánica Cuántica para vitalizar posturas Relativistas, Idealistas y Escépticas<sup>1</sup>. Ciertamente el tópico Cuántico volvió a poner sobre la palestra el debate sobre el principio de causalidad, reviviendo polémicas que se remontan hasta Aristóteles y que *tematizó* en el Siglo XVIII David Hume<sup>2</sup>. La relación Causa-Efecto es uno de los presupuestos fundacionales de toda Ciencia; por lo que el punto es insoslayable<sup>3</sup>.

La Mecánica Cuántica ha sido también aprovechada por escépticos y Relativistas para "demostrar" la discontinuidad Espacio-temporal y por los idealistas y Orientalistas para fundar su pretensión de que es la mente Humana la que en última instancia configura el mundo. No es raro toparse, pues, con discursos que sientan al gato de Schrödinger, a Platón, Kant y a Lao-Tse en la

<sup>1</sup> Un análisis bien ponderado de esta intersección entre la problemática cuántica y el pensamiento filosófico se encuentra en ARTIGAS, Mariano; *Filosofía de la ciencia experimental*, EUNSA, Pamplona, 1993, p. 259 y ss.

<sup>2</sup> Cfr. por ejemplo "No puede citarse un solo caso en el que el conocimiento de la relación que hay entre la causa y el efecto pueda obtenerse a priori (...) No hay ningún objeto que manifieste, por sus cualidades sensibles, las causas que lo han producido, ni los efectos que producirá a su vez." HUME, David, *Ensayos sobre el entendimiento humano*, apud. VERNEAUX, R., *Textos de los grandes filósofos*, Herder, Barcelona, 1970, Tomo 14, p. 108

<sup>3</sup>Para el estudio de éste y otros primeros principios del conocimiento de la realidad, cfr. LLANO, Alejandro; *Gnoseología*, EUNSA, Pamplona, 1991, p.95 y ss.

---

misma mesa. Algunos otros pensadores han mostrado mayor rigor intelectual y se han limitado a plantear los problemas, sin intentar darles una respuesta fácil.

La imposibilidad de determinar simultáneamente las distintas variables de un electrón, o las dificultades en determinar la naturaleza de la luz, efectivamente conecta con distintas corrientes filosóficas, cosmológicas e ideológicas<sup>4</sup>. Pero el estudio de la dimensión cuántica apenas empieza; y derivar conclusiones metafísicas o antropológicas de sus postulados es aun irresponsable e infundado. Más cuando los Científicos actuales discuten aun paradojas como las siguientes: ¿Cómo han de interpretarse resultados cuánticos obtenidos a partir de tecnología cuya elaboración es absolutamente clásica y Newtoniana? ¿Cómo pueden los sistemas Cuánticos configurar a su vez sistemas Clásicos? Las imposibilidades cognitivas y de medición, ¿Son resultado de una limitación instrumental, o son propias e inseparables de la realidad medida? ¿Niega la Ciencia Cuántica todo tipo de determinismo? Lo cierto es que éstas son preguntas que han de aguardar un desarrollo ulterior y un análisis mas profundo. Así como la Física Newtoniana sería incomprendible si no se contara con el Cálculo Infinitesimal, no puede juzgarse a la Mecánica Cuántica hasta haber desarrollado plenamente una herramienta Teórico-Matemática que permita interpretar los datos desde las expectativas y categorías correspondientes.

Esta Tesis pretende aportar en este sentido. Es una propuesta que intenta facilitar las mediciones y posibilitar una lectura consistente. Sólo utilizando la clave correcta puede descifrarse con validez el enigma Cuántico: quizá entonces las paradojas y los cuestionamientos puedan ser respondidos, o quizá entonces se revele su poca *atingencia*, su *sinsentido*. Esta tesis, además constituye un estudio más sistematizado y amplio sobre el tema, tratando desde átomos hasta algunas moléculas sencillas.

\*\*\*

El presente trabajo tiene como tema central el estudio de agujeros de intercambio en diversos sistemas, este tema resulta de interés debido a su relación con la energía de intercambio-correlación ya que, como se explica en la introducción, el conocer esta energía con precisión resulta de gran interés para los estudios teóricos ya que la exactitud de los resultados obtenidos dependen en buena medida de esto. Dentro de este tema el objetivo que se planteó resolver con

---

<sup>4</sup> Sobre todo, corrientes de pensamiento de cuño kantiano, que han sostenido desde el idealismo crítico hasta el idealismo absoluto. Éste último propone que *toda* configuración es relativa a un pensamiento absoluto que la determina. Para encontrar las raíces de esta inspiración, cfr. KANT, E., *Crítica de la razón pura*, Alfaguara, Buenos Aires, 2000, sobre todo el apartado titulado *Estética trascendental* (p. 65 y ss.) donde se conciben las coordenadas espacio-temporales como categorías dependientes del sujeto cognoscente.

---

esta Tesis fue el de generar un programa con un método de cálculo que permitiera obtener estos agujeros en varios sistemas. Así mismo, este trabajo se presenta como una primera aproximación para el análisis de los mismos incluyendo un estudio cualitativo de la forma y tamaño que estos agujeros presentan.

---

## AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer primeramente a Dios por haberme dado el privilegio de tener (además de la vida, mi familia y todo, todo, todo lo que me rodea) una que otra neurona útil y el buen gusto de estudiar, y acabar, una carrera tan hermosa como esta, claro, además de haber hecho funcionar el programa justo a tiempo.

También me gustaría agradecer a todos los Carlos de mi vida: a mi asesor y buen amigo por tantas pláticas y buenos consejos, a mi papá a quien debo tantas cosas que no cabrían en una hoja y a mi novio por todo el enorme apoyo y cariño. A mis dos Cristinas: mi mamá a quien tengo que agradecerle prácticamente por todo lo que tengo y recuerdo en esta vida y a mi hermanota por estar siempre a mi lado, defenderme, escucharme y hasta corregirme cuando me hace falta. A Montserrat, mi enana, que no por ser la única con ese nombre deja de ser una personita muy especial en mi vida y a quien también le debo tanto.

A mis abuelitos Carmina y Antonio a los que quiero con todo mi corazón y voy a extrañar muchísimo durante el Doctorado y también a mis abuelitos Juanita y Miguel que aunque ya no están conmigo físicamente los llevo siempre en mi mente.

A cada uno de mis tíos, primos y sobrinos preciosos, en especial a Pily por brindarme su casa y apoyo cuando lo necesité; los demás, no se ofendan, los quiero mucho de verdad y saben que son una parte importantísima de mi vida, pero son demasiados para ponerlos a todos.

A todos mis maestros por todas sus enseñanzas cariño y dedicación.

Y por último, pero no por ser menos importantes, quisiera agradecer y dedicar con todo mi cariño esta tesis a todas mis amigas: Farah, del Paseo; Lourdes, Ericka, Nelly, Michelle, Jessica, Julieta, Cecy, Laura, Cristy, Bety B., Bety R., etc. y de la Universidad: Alma (mil gracias por toda la ayuda!), Brianda, Angeles, Miroslawa, Walda, Paula, Miriam, Elena, etc. Gracias a todas por su amistad, cariño y apoyo; también les debo a ustedes gran parte de lo que soy y de los buenos recuerdos que tengo.

Rome.

## NOTACIÓN Y UNIDADES EMPLEADAS

$\Psi$  Función de onda de un sistema

$\frac{\partial}{\partial x}$  Derivada parcial sobre la variable  $x$

$$\nabla^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

$V$  Operador de energía Potencial

$E$  Energía

$r_{ij}$  Distancia entre dos electrones

$R_{ij}$  Distancia entre un núcleo y un electrón

$Z$  Número atómico

$\hat{H}$  Operador Hamiltoniano

$x_i$  Conjunto de coordenadas de una partícula (espaciales y de espín)

$r_i$  Conjunto de coordenadas espaciales de una partícula

$\phi(r)$  Función de onda de un partícula

$\varepsilon_i$  Energía de una partícula

$\rho_i$  Densidad de probabilidad, densidad electrónica

$\chi_i(x_i)$  Espín orbitales de un electrón

$E[\rho]$  Funcional de la energía dependiente de la densidad electrónica

$mc$  Término no clásico

$E_{xx}$  Energía de intercambio y correlación

$E_x$  Energía de intercambio

$E_c$  Energía de correlación

---

$V_{\phi}$	Potencial efectivo
$\gamma$	Matriz de densidad
$\gamma_p$	Matriz de densidad reducida de orden p
$\rho_p$	Matriz de densidad reducida de orden p independiente del espín
$\rho_{xc}$	Agujero de correlación e intercambio
$\rho_x$	Agujero de intercambio
$\rho_c$	Agujero de correlación
$\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ Js}$	Constante de Planck barrada ( $\hbar = h / 2\pi$ )
$i = \sqrt{-1}$	
$m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ Kg}$	Masa del electrón
$e = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$	Carga elemental, valor absoluto de la carga del electrón

---

## **CAPÍTULO I**

### **Introducción**

#### **Presentación del problema.**

Desde la antigüedad el hombre ha tratado de comprender la naturaleza y los fenómenos que ésta presenta. Para esto ha desarrollado diversas teorías que le han permitido explicar cada vez mejor un mayor número de problemas, y de creciente complejidad.

Más o menos hasta finales del siglo XIX se creyó que la Física era una ciencia "terminada", es decir que ya se sabía todo lo que podía saberse de ella y que lo único que hacía falta era esperar a tener métodos más sofisticados para hacer los cálculos que en ese momento no eran posibles con las herramientas existentes. Sin embargo, y para sorpresa de muchos, alrededor del año 1900 algunos investigadores comenzaron a plantear diferentes experimentos (efecto fotoeléctrico, radiaciones alfa, rayos x, etc) que daban como resultado datos que no era posible interpretar con las leyes de la Física hasta ese entonces conocidas. Las leyes de Newton habían perdido su Universalidad, el mundo de lo diminuto parecía no estar enterado de cuáles eran las "reglas del juego".

A raíz de aquellos hechos, varios investigadores trabajaron durante mucho tiempo tratando de comprender y explicar la forma en la que se comportaba, y en sí, cómo se componía la materia a esas escalas. Varios intentos se hicieron para tratar de entender la estructura del átomo, para explicar y reproducir aquellas misteriosas líneas espectrales que presentaba cada elemento. Como resultado de algunas investigaciones, surgió en 1926 el físico Austriaco llamado Erwin Schrödinger con una ecuación que prometía resolver todos esos problemas. Tal ecuación, conocida asimismo como la ecuación de Schrödinger tiene la siguiente forma:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (1.1)$$

Esta ecuación se podría decir que es la equivalente para el mundo microscópico de lo que es la Ecuación de Newton para el mundo macroscópico. En esta ecuación se asocia una función de estado  $\Psi$ , dependiente del tiempo, al sistema en observación. Esta función contiene toda la información que se puede tener del sistema. Sin embargo esta ecuación no es del todo similar a la de Newton ya que con ella no se describen las trayectorias exactas que seguirá cada componente del sistema como en la mecánica clásica, sino que de hecho la función de onda resultante se relaciona con una densidad de probabilidad. Por ejemplo, para una función dependiente de la coordenada  $x$  y de la coordenada temporal, la densidad de probabilidad correspondería a la siguiente expresión.

$$|\Psi(x, t)|^2 dx \quad (1.2)$$

Es decir que la información que se obtendrá al evaluar la ecuación antes dada será, no la posición exacta del sistema, sino la probabilidad de que éste se encuentre en el intervalo de posición entre  $x$  y  $x+dx$  en ese momento. Para un gran número de casos es útil trabajar con la ecuación de Schrödinger sin tomar en cuenta el tiempo, es decir, en casos estacionarios. Para efectos de este trabajo, cada vez que se haga referencia a la ecuación de Schrödinger se asumirá que se trata de la versión independiente del tiempo. La forma para esta ecuación, en su expresión independiente del tiempo, y que se obtiene empleando el método estándar de la separación de variables, es la siguiente:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.3)$$

donde

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (1.4)$$

entonces

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi = E \psi \quad (1.5)$$

Se puede observar que esta ecuación es un problema de valores propios o eigenvalores, así llamada por su expresión en alemán, ya que al aplicar el operador sobre la función, eigenfunción, obtenemos como resultado a la misma función multiplicada por una constante que

constituye el valor propio, o eigenvalor, de la función. Para el ejemplo escogimos el operador Hamiltoniano, el cual expresa la energía del sistema, pero existen otros operadores que pueden ser utilizados en la ecuación para obtener el valor de otras propiedades del sistema.

Cabe mencionar que esta ecuación no es la única que se tiene para resolver este tipo de problemas, paralelamente a esto en 1925 el físico Heisenberg desarrolló un tratamiento equivalente al de Schrödinger pero con la utilización de matrices. Además de esto, en 1927 el físico inglés Dirac propuso una formulación en donde se incluía la relatividad para el tratamiento de estos sistemas donde se formalizaban todos los conceptos antes descubiertos y donde el espín del electrón surge en forma natural.

### 1.1 El problema en la Química.

La tarea de la Química Cuántica consiste básicamente en aplicar la mecánica cuántica a problemas relacionados con la Química. Poco a poco la Química Cuántica ha venido ganando importancia y cada vez es más tomada en cuenta por parte de todas las ramas de la Química.

Como ya mencionamos, la mecánica cuántica se basa en la formulación de Schrödinger, o bien en la de Dirac, por lo que el hecho de querer resolver un problema por medio de esta teoría implica tratar de resolver alguna de estas dos ecuaciones lo más exactamente posible.

Debido a que el tipo de problemas con los que trabaja la Química son muchas veces sistemas compuestos por varios átomos, y por tanto con varios electrones, el uso de estas ecuaciones se complica. Esto, aunado al hecho de que muchas veces nos interesan cambios muy pequeños de energía, como en un cambio de fase, hace necesario un gran nivel de precisión en los cálculos. Actualmente, incluso con el uso de las más potentes súper computadoras, no es posible trabajar con todos los sistemas que nos gustarían. Esto no debe ser motivo de desilusión, ya que hace apenas 50 años se pensaba que no se podrían obtener datos precisos que fueran de utilidad a menos que fueran para moléculas realmente pequeñas. Sin embargo, podemos observar como cada vez se incluyen más términos y resultados de cálculos tediosos en todo tipo de artículos concernientes a cualquier rama de la Química, ya sea sustentando la realización de un experimento, o bien explicando los resultados. Además, actualmente se están desarrollando nuevos métodos de cálculo y perfeccionando los ya existentes, con lo que se han podido obtener resultados interesantes de problemas tan complejos como son los de las proteínas.

En 1929 Dirac escribió "Las leyes básicas de la Física necesarias para la teoría matemática.... de toda la Química se conocen ahora completamente, y la dificultad es solamente que la aplicación exacta de estas leyes lleva a ecuaciones mucho más complicadas como para ser

posibles de resolver<sup>14</sup>. Con el uso de las súper computadoras y la dedicación de innumerables Químicos a estas tareas, ya se han podido resolver algunos de estos problemas, aún falta mucho por recorrer, pero el futuro es prometedor.

## 1.2 ¿Qué hace al problema Cuántico tan difícil de resolver?

La ecuación de Schrödinger, como ya vimos, es una ecuación diferencial dependiente de varias variables, de hecho de  $3N$  variables, donde  $N$  es el número de partículas del sistema. En esta ecuación diferencial se toman las contribuciones de la energía cinética y potencial de todas ellas ( $n$  electrones y  $m$  núcleos), de modo que la expresión desarrollada del Hamiltoniano sería:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^m \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^n \nabla_j^2 + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}} - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

Donde los dos primeros términos se refieren a la energía cinética de cada uno de los núcleos y los electrones respectivamente, en el tercer término se expresa la energía potencial que resulta de la interacción de los núcleos entre sí, el cuarto término se refiere a la energía potencial debida a la interacción de cada electrón con cada núcleo y el último término se refiere a la energía potencial debida a la interacción entre electrones. Como se puede ver, el valor propio que se encontrará al utilizar esta operador es la energía total del sistema. Esta expresión se puede simplificar por medio de la aproximación de Born-Oppenheimer, donde se considera que, debido a la diferencia de masa entre los electrones y los núcleos, se puede asumir que los núcleos se encuentran prácticamente quietos en comparación con la velocidad a la que se mueven los electrones. Es decir, la velocidad a la que se mueven los electrones es tan grande, comparada con la de los núcleos, que para cuando estos terminan su ciclo de movimiento, el cambio en la posición de los núcleos ha sido prácticamente nulo. Aplicando esto a la ecuación anterior se observa que el primer término desaparecería, mientras que el tercero, correspondiente a la interacción entre los núcleos, sería una constante. El introducir esta aproximación en principio hace más inexactos nuestros cálculos, sin embargo se ha visto que el error generado es lo suficientemente pequeño como para no preocuparnos de él en la mayoría de los casos. La ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico que resultaría sería:

$$\left( \hat{H}_{el} + V_N \right) \psi_{el} = U \psi_{el} \quad (1.7)$$

Quedando en vez del Hamiltoniano completo, sólo la parte que corresponde a los electrones, o Hamiltoniano electrónico, y la parte, constante, de la energía potencial generada por la posición de los núcleos. Siendo las expresiones para estas dos partes las siguientes

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.8)$$

$$V_N = \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \quad (1.9)$$

Como se puede ver, al resolver la ecuación de Schrödinger, el término constante no afectará la determinación de la función de onda resultante, siendo que sólo afecta a la energía  $U$  final obtenida, la cual es la energía correspondiente al movimiento electrónico tomando en cuenta la repulsión internuclear. Por esto, y por simplicidad ya que para cada combinación de distancias a las que se encuentren los núcleos se obtendría una energía diferente, podemos resolver la ecuación de Schrödinger tomando en cuenta sólo el Hamiltoniano electrónico para obtener la función de onda electrónica y la correspondiente energía electrónica, la cual se relaciona con la energía tomando en cuenta el potencial de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (1.10)$$

$$U = E_{el} + V_N \quad (1.11)$$

Para el caso de tener un solo átomo, la expresión del Hamiltoniano sería en principio más sencilla, y quedaría de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^n \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.12)$$

Comparando el Hamiltoniano electrónico de una molécula con el resultante de un átomo podemos observar que ambos son muy parecidos y de hecho contienen sólo términos electrónicos y se resuelven por medio de métodos similares y dependen en ambos casos sólo de las tres

coordenadas espaciales de cada electrón (recordemos que en el caso de las moléculas, los núcleos se consideran como estáticos y por lo tanto su posición no es una variable del sistema). En ambos casos el último término es el causante de que la ecuación resultante no sea de variables separables y que además no podamos resolverla exactamente.

### 1.3 Algunas soluciones. ¿Con qué contamos?

En la actualidad existen una gran cantidad de métodos y diferentes programas con los que podemos ayudarnos para resolver nuestros problemas. El resultado que dan la mayoría de estos programas son archivos donde de alguna manera nos expresan los parámetros necesarios para desarrollar la función de onda obtenida, además de un listado de las energías por orbital, ya sea atómico o bien molecular.

Debido a que la ecuación que se pretende resolver es para el movimiento electrónico, se necesita que la función de onda obtenida cumpla con ciertos requisitos que estén de acuerdo con las características propias de los electrones. Los electrones son partículas subatómicas de tamaño y masa muy pequeñas, forman parte del grupo de las partículas elementales llamadas fermiones. Para describir un sistema electrónico correctamente es necesario atribuirle una propiedad conocida como espín, es decir, deberá haber dos funciones ortonormales,  $\alpha(\omega)$  y  $\beta(\omega)$ , las cuales representarán un espín hacia arriba y uno hacia abajo respectivamente. Debido a esto, las funciones de onda ya no dependerán sólo de las 3 coordenadas espaciales de cada electrón sino también de una coordenada de espín  $\omega$ . Este nuevo conjunto de coordenadas se le representa por la letra  $x$ . Además de esto, la función de onda debe cumplir con el principio de exclusión de Pauli, que enuncia que la función de onda de un sistema de fermiones debe ser antisimétrica ante el intercambio de partículas, lo que implica que si dos argumentos son cambiados de lugar en la función de onda, ésta debe cambiar de signo:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = -\psi(x_2, x_1, \dots, x_n) \quad (1.13)$$

Cabe mencionar que debido a que los electrones son indistinguibles entre sí, la relación anterior es válida para el intercambio de cualquier par de electrones, no sólo el uno y el dos como se muestra en la expresión anterior.

Como consecuencia de la necesidad de la función de onda de ser antisimétrica, si se tiene un sistema de  $n$  partículas, donde el electrón 1 y el 2, por ejemplo, contienen el mismo conjunto de coordenadas, es decir,  $x_1 = x_2$ . Por lo que al expresar la ecuación 1.13 tendríamos.

$$\psi(x_1, x_1, x_3, \dots, x_n) = -\psi(x_1, x_1, x_3, \dots, x_n) \quad (1.14)$$

Despejando

$$2\psi = 0 \quad (1.15)$$

Por lo tanto

$$\psi(x_1, x_1, x_3, \dots, x_n) = 0 \quad (1.16)$$

Como sabemos si la función de onda de cualquier partícula es cero, eso significa que no hay partícula, ya que la probabilidad de encontrar a esa partícula en el espacio es cero, por lo tanto, el significado físico de éste principio es que dos electrones con el mismo espín no pueden ocupar el mismo estado simultáneamente. Por lo tanto, la probabilidad de encontrar cerca a dos electrones con el mismo espín es pequeña, este efecto se conoce como repulsión de Pauli, su origen no es una fuerza física real si no más bien un reflejo de la necesidad de la función de onda electrónica, y en general de cualquier fermión, de ser antisimétrica.

Algunos métodos de resolver la ecuación de Schrödinger.

### 1.3.1 Métodos de un solo electrón.

El principal problema con el que nos enfrentamos normalmente es que al plantear un problema por medio de esta ecuación siempre nos enfrentamos al problema de muchos cuerpos. Como sabemos, el problema de muchos cuerpos no se puede resolver de manera analítica exacta, por lo que siempre tenemos que recurrir a aproximaciones. La principal de ellas es la de considerar a cada electrón como independiente de los demás, esto quiere decir que pensamos en cada electrón como si estuviera aislado de los otros, el electrón ni se entera ni le importa si está solo o acompañado, esto eliminaría el último término del Hamiltoniano, con lo que se obtendría una ecuación diferencial compuesta de sumas de varios términos, cada uno de los cuales es dependiente de las coordenadas de un solo electrón y por lo tanto independiente de los demás. Esto hace posible que la ecuación diferencial sea separable y que por lo tanto pueda trabajarse con cada electrón por separado, obteniendo  $n$  ecuaciones independientes de un solo electrón. A la función de onda de una sola partícula,  $\phi_i(r)$ , la cual describe la distribución espacial del  $i$ -ésimo electrón en función del vector de posición  $r$  se le llama orbital. Siendo  $|\phi_i(r)|^2 dr$  por lo tanto la probabilidad de encontrar al electrón  $i$  en el elemento de volumen  $dr$  centrado en  $r$ . Cada orbital, al

combinarlo con las dos funciones de espín nos da como resultado dos orbitales de espín,  $\chi(\mathbf{x})$  que son con los que trabajamos. La función de onda total que representaría la solución a la ecuación de onda para todos los electrones estaría dada por el producto de las  $n$  funciones de onda resultantes de los  $n$  electrones:

$$\phi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_N(x_N) \quad (1.17)$$

La energía total resultante será, en este caso la suma de las  $n$  energías particulares que aparecen como valor propio de la ecuación al resolverla para cada electrón:

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N \quad (1.18)$$

Por supuesto que esto nos lleva a soluciones no muy precisas, por lo que hemos tenido que abandonar para casos reales este tratamiento tan cómodo y pensar en posibles formas de intentar introducir ese término sin complicarnos mucho la existencia.

### 1.3.2 Principio Variacional.

El método variacional nos permite obtener aproximaciones a la energía del estado basal de un sistema sin tener que resolver la ecuación de Schrödinger. Este método se basa en el teorema variacional. Este teorema dice lo siguiente: dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano,  $H$ , es independiente del tiempo y cuyo menor eigenvalor es  $E_1$ , siendo  $\phi$  una buena función de las coordenadas de las partículas del sistema que satisface las condiciones a la frontera del problema, se cumple lo siguiente

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (1.19)$$

Donde el denominador sólo garantiza que la función  $\phi$  esté normalizada. Es fácil ver que este teorema nos permite calcular una energía mayor o igual a la del estado basal dependiendo de la función  $\phi$  que se utilice, siendo que si se inserta como  $\phi$  la función de onda para el estado basal de ese sistema obtendríamos el valor exacto de la energía para este estado, mientras que con cualquier otra función obtendríamos valores mayores, siendo que entre más se pareciera la función  $\phi$  a la verdadera, mejor sería el resultado obtenido. Esto resulta de gran utilidad ya que por lo

general no conocemos la función de onda exacta, sin embargo es posible proponer una función de prueba, en la que normalmente se incluyen algunos parámetros variables, los cuales se ajustan derivando la expresión obtenida al resolver la ecuación anterior y derivarla con respecto a los parámetros para encontrar el mínimo valor de la energía. Por lo tanto, el principio variacional nos garantiza encontrar el mejor valor para la energía del estado basal de un sistema utilizando para ese tipo de función de prueba.

### 1.3.3 Aproximación de Hartree

En 1928 Douglas Hartree desarrolló un método llamado Método de campo Autoconsistente (SCF) de Hartree. Este método da como resultado la mejor función variacional posible. En este procedimiento, en vez de considerar a los electrones como independientes, es decir no correlacionados, se plantea la existencia de un potencial total  $U(r)$  con el cual se modela la interacción entre cada electrón con los demás electrones y con el núcleo.

El tratamiento que se hace es el siguiente. Primero se propone una primera función de onda,  $\phi_0$  expresada como un producto de funciones, una por cada electrón,  $s$  normalizadas, dependientes de  $r$  y multiplicadas por un esférico armónico.

$$\phi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) s_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \dots s_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (1.20)$$

Donde la densidad de probabilidad para un electrón  $i$  dado es  $|s_i|^2$ . Para el cálculo del potencial  $U$  nos fijamos en un solo electrón, por ejemplo, el electrón 1, y pensamos en los otros  $n-1$  electrones como si estuvieran repartidos formando una distribución estática de carga eléctrica a través de la cual se mueve el electrón 1. Con esto lo que se hace es promediar las interacciones instantáneas entre el electrón 1 y todos los demás. La interacción de cada electrón con el electrón 1 sería la siguiente.

$$V_{1i} = e^2 \int \frac{\rho_i}{r_{1i}} dV_i \quad (1.21)$$

Donde  $e^2 = e/4\pi\epsilon_0$  y  $\rho_i$  es la función de distribución de carga del electrón  $i$ , es decir, la carga por unidad de volumen, la cual podemos expresar por medio de la densidad de probabilidad de modo que  $\rho_i = |s_i|^2$ . El potencial total tomando en cuenta todos los electrones y el potencial por la interacción con el núcleo tendría la siguiente forma.

$$V_1(r_1, \theta_r, \varphi_1) = \sum_{j=2}^n e^{i^2} \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze^{i^2}}{r_1} \quad (1.22)$$

Este potencial puede ser simplificado aún más si se asume que el potencial efectivo que actúa sobre el electrón en el átomo puede ser aproximado adecuadamente por una función dependiente sólo de  $r$ , aproximación del campo central. Por lo tanto, se promedia  $V_1$  con respecto a todos los ángulos para encontrar la expresión del potencial que depende sólo de  $r$ .

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} V_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \text{sen} \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \text{sen} \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1} \quad (1.23)$$

Este potencial se introduce en la ecuación de Schrödinger para un electrón y se resuelve para encontrar la función  $t_1(1)$ , el cual será un orbital mejorado para el electrón 1.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(r_1) = \varepsilon_1 t_1(r_1) \quad (1.24)$$

Esta  $t_1(1)$  se tomará de aquí en adelante como la nueva  $s_1$ . Para el electrón 2 se hace lo mismo, utilizando las  $s_j$  de cada electrón, con lo que cada vez se van obteniendo mejores funciones para cada electrón; al terminar con todos los electrones se vuelve a comenzar con el electrón 1 y esto se hace iterativamente hasta que la diferencia entre las funciones obtenidas sea despreciable con respecto a las que se tenían en la vuelta anterior. El conjunto de orbitales obtenidos al final constituyen la función de onda del método autoconsistente de Hartree.

Debido a que como con cada electrón se toma la interacción con todos los demás, se toman en cuenta las interacciones interelectrónicas dos veces, por lo que para obtener la energía total se debe restar a la suma de las energías monoeléctricas un término que representa el promedio de las repulsiones de los electrones en los orbitales de Hartree  $J_{ij}$ .

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e^{i^2} |s_i|^2 |s_j|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j \quad (1.25)$$

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \quad (1.26)$$

Este último término se compone de una suma de integrales que se conocen como integrales coulómbicas.

### Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es en realidad una expansión al método original de Hartree. En el método de Hartree, a pesar de que la distribución de electrones es correcta, dos por orbital, hace falta introducir las propiedades de los electrones que describimos anteriormente, el espín y la antisimetría. Este error fue detectado por Fock en 1930, por lo que para obtener un mejor resultado, la aproximación a la función de onda verdadera debe incluir explícitamente el espín y debe ser antisimétrica. Por lo tanto, en vez de utilizar orbitales espaciales, debemos utilizar espín-orbitales y se deben tomar combinaciones lineales del producto de estos orbitales que sean antisimétricas. Se sabe que una manera de obtener este tipo de funciones es por medio de un determinante de Slater:

$$\phi = \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) & \dots & \chi_1(x_n) \\ \chi_2(x_1) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_n(x_1) & \chi_n(x_2) & \dots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (1.27)$$

Donde las funciones  $\chi_i(x_i)$  son espín-orbitales de un electrón. El aplicar el método del campo autoconsistente a este tipo de funciones es lo que se conoce como el método de Hartree-Fock. La mecánica para la solución del problema es la misma que para el método de Hartree, sólo que ahora el operador que se utiliza es un poco diferente, ya que en esta ocasión, además de estar incluidas integrales coulómbicas como en el caso anterior, también se presentan integrales de intercambio. Las ecuaciones que se obtienen son las llamadas ecuaciones de Hartree Fock

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{iones}(r) \right) \chi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int |\chi_j(r')|^2 \frac{1}{|r-r'|} dr' \chi_i(r) - \sum_j \delta_{s_i s_j} \int \frac{\chi_j(r') \chi_i(r')}{|r-r'|} \chi_j(r) = \epsilon_i \chi_i(r) \quad (1.28)$$

Donde  $s_i$  es el espín de la partícula. El término extra en estas ecuaciones con respecto a la ecuación se conoce como la parte de ésta relacionada con el intercambio.

### 1.3.4 Correlación e Intercambio.

Las energías calculadas por el método de Hartree Fock tienen un error entre de 0.5% a 1%. Este error puede no parecer de mucha importancia, pero para efectos químicos muchas veces es inaceptable, ya que los cambios de energía implicados en los fenómenos que nos interesan muchas veces son de ese orden<sup>10,36</sup>.

El método de Hartree-Fock toma en cuenta las interacciones entre electrones sólo de modo promediado, lo que ocasiona que las energías resultantes estén lejos de la verdadera. Hartree-Fock al tomar a todos los electrones como si se encontraran dispersos en el espacio como una nube y pasear al electrón restante por todos lados, toma en cuenta todo tipo de valores, incluso algunos que pondrían al electrón como si pudiera estar colocado en el mismo lugar que otro. Debido a la naturaleza de los electrones sabemos que esto no es posible. Debido a su carga los electrones tienden a repelerse entre ellos, es decir que al estar un electrón en alguna posición los demás tenderán a alejarse de esta. Es decir, es como si alrededor de cada electrón existiera una barrera, dando lugar a una región con muy baja probabilidad de que los demás electrones se encuentren ahí. Esta región de baja probabilidad se conoce como agujero de Coulomb. El efecto de este fenómeno es que las trayectorias de los electrones no son independientes, sino que están correlacionadas unas entre otras, a esto se le llama correlación electrónica. La energía de correlación se define precisamente como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía de Hartree-Fock.

El método de Hartree-Fock contiene hasta cierto punto algún tipo de correlación, pero cuyo origen es diferente. Sabemos que los electrones son Fermiones y por lo tanto requieren que las funciones que los describan sean antisimétricas, lo que constituye el principio de Pauli, esto se refleja físicamente en el hecho de que dos electrones con el mismo espín no pueden ocupar el mismo estado, por lo tanto, tienden a estar separados, es decir, tienden a evitarse mutuamente. Como ya vimos, en el método de Hartree-Fock se trabaja con orbitales de Slater, los cuales son antisimétricos. Debido a esto en las ecuaciones aparece un término extra que corresponde al intercambio. El valor numérico del intercambio es distinto de cero cuando consideramos electrones del mismo espín. Como resultado de la repulsión que hay entre electrones con el mismo espín se puede pensar que hay un agujero asociado a esta prohibición llamado agujero de intercambio o agujero de Fermi. Este es un volumen pequeño alrededor de los electrones que evitan las partículas con el mismo espín. La densidad de carga en el hueco de intercambio es positiva y equivalente a la ausencia de un electrón.

El término de intercambio es un operador integral no local que hace a las ecuaciones de Hartree-Fock difíciles de resolver. Aunque en algunos casos simples es posible hacerlo.

La energía de correlación tiende a permanecer constante para cambios atómicos y moleculares donde se conserva el número y tipo de enlaces químicos, pero puede cambiar dramáticamente y ser determinante cuando hay cambios de enlaces involucrados. Su magnitud puede variar de 20 ó 30 hasta miles de kilocalorías por mol. Las energías de intercambio son mayores en incluso uno o más ordenes de magnitud.

Existen dos formas de introducir la energía de correlación en estos casos; una es la de incluir en la ecuación de onda términos donde se tengan de forma explícita expresiones que representen distancias interelectrónicas  $r_{ij}$ . La otra manera es utilizando el método de interacción de configuraciones.

### 1.3.5 Interacción de Configuraciones

Esto se basa en el hecho de que la verdadera función de onda, ya sea para átomos o para moléculas, contiene contribuciones de configuraciones diferentes a la del estado basal, por lo que la función de onda se expresa como una combinación lineal de diferentes configuraciones.

En este método, la integral  $\langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle$  es minimizada buscando todas las funciones  $\chi$  que sean combinaciones lineales de determinantes N-electrónicos hechos de hasta M estados base ( $M \gg N$ ). Esto no resulta práctico para un número grande de electrones, ya que existen

$${}^m C_n = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (1.29)$$

determinantes de N-electrones. Por lo que la matriz a diagonalizar tiene una dimensión  ${}^m C_n$ .

Cuando uno está interesado en obtener una mejor precisión, hay maneras muy directas de ampliar la descripción de un solo determinante a descripciones multiconfiguracionales simples, involucrando pocos determinantes. Lo que usualmente se acostumbra hacer es usar determinantes cercanos al estado basal de Hartree-Fock. Sin embargo, la función de onda exacta para un sistema de varios electrones interaccionando entre ellos no puede describirse en ningún caso con un solo determinante, o con la combinación de apenas algunos de ellos, en general se trabaja con combinaciones lineales de varios, incluso millones de determinantes, por lo que los métodos de IC suelen ser prácticos sólo para moléculas pequeñas por requerir mucho tiempo de cómputo. Otro método de corregir estas energías es el de utilizar la teoría de perturbaciones de varios cuerpos.

### 1.3.6 Funcionales de la Densidad

La teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) nace en 1964 con Hohenberg y Kohn por lo que es una teoría relativamente joven. Es una teoría formalmente exacta basada en la densidad de carga del sistema. Esta teoría trata de reemplazar el uso de la función de onda  $\Psi$  dependiente de  $N$  electrones por una densidad electrónica. La idea principal consiste en tratar de describir al sistema de diferente manera, en vez de ver electrón por electrón, se ve al sistema en sí como un conjunto, con lo que por una parte se pierde información, pero al mismo tiempo se gana el poder reducir el problema de  $N$  dimensiones, a uno de sólo una coordenada espacial.

A diferencia de Hartree Fock, donde el número de electrones  $N$  y el potencial externo  $v(r)$  son los que determinan las propiedades del estado basal, DFT se basa totalmente en la función de densidad electrónica  $\rho(r)$ , la cual determina el número de electrones del sistema y por lo tanto también la función de onda  $\Psi$  del estado basal, el potencial externo y todas las demás propiedades electrónicas del mismo.<sup>31</sup>

Por consiguiente, en esta teoría la energía total del sistema queda expresada de la siguiente manera

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.30)$$

$$= \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (1.31)$$

Donde  $V_{ne}$  es el potencial producido por la interacción núcleo-electrón mientras que  $V_{ee}$  es el potencial producido por la interacción electrón.  $F_{HK}$  se conoce como el funcional de Hohenberg y Kohn y sabemos que es un funcional universal, el cual queda expresado de la siguiente manera

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.32)$$

De acuerdo a la teoría se sabe que conociendo la expresión exacta de este funcional podríamos describir sin problema cualquier sistema de electrones, es decir, trabajando con el funcional exacto la teoría se vuelve exacta, sin embargo la forma de este funcional no se conoce, debido al término interelectrónico  $V_{ee}$ .

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + mc \quad (1.33)$$

Donde el primer término corresponde a la repulsión clásica mientras que el segundo se refiere al término no clásico, este término es de gran importancia ya que contiene la mayor parte de la energía de intercambio y correlación, que posteriormente se describirá y que es nuevamente la culpable de no poder resolver exactamente el problema.

En esta teoría, la ecuación de Schrödinger es reemplazada por un conjunto de  $N$  ecuaciones de la forma:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r)\phi_i(r) = \epsilon\phi_i(r) \right) \quad (1.34)$$

Donde  $\phi_i(r)$  es una función de onda monoeléctronica. La teoría de funcionales de la densidad incluye todas las partes de la interacción electrónica (el potencial de Hartree)

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (1.35)$$

Donde  $\rho$  es la densidad de carga de todos los electrones, un potencial relacionado a los efectos de intercambio y correlación  $V_{xc}(r)$ , y el potencial externo debido a los iones. Hohenberg y Kohn originalmente desarrollaron la teoría de DFT para el estado basal de un sistema de fermiones sin espín. En un sistema de este tipo, la densidad está dada por:

$$\rho(r) = N \int |\varphi(R)|^2 dR \quad (1.36)$$

Donde  $R$  es un vector que corresponde a todas las coordenadas electrónicas:

$$R = (r, r_2, \dots, r_n). \quad (1.37)$$

Esta teoría también sigue el principio variacional, Kohn y Sham propusieron un método basado en el teorema de Hohenberg-Kohn que permite minimizar el funcional  $E[\rho(r)]$  variando  $\rho(r)$  a lo largo de todas las densidades que contengan  $N$  electrones de manera que  $E_0 \leq E[\rho]$ . Esta restricción se logra por medio del multiplicador de Lagrange  $\mu$ , que es escogido de manera que,  $\int \rho(r) dr = N$ , es decir,

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} [E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r) dr] = 0 \rightarrow \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} = \mu. \quad (1.38)$$

( $\mu$  luego se maneja para producir el potencial químico)

Kohn y Sham escogieron separar a  $F[\rho(r)]$  en tres partes, de manera que  $E[\rho(r)]$  se convierte en:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xx}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{xx}(r)dr \quad (1.39)$$

Donde  $T_s[\rho(r)]$  es definido como el operador de energía cinética de un gas de electrones libres (con partículas independientes entre sí) con densidad  $\rho(r)$ ,

$$T_s[\rho(r)] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(r)\varphi_i(r)dr \quad (1.40)$$

La ecuación también puede ser vista como una definición del funcional de la energía de intercambio y correlación,  $E_{xx}[\rho(r)]$ . Expresando la ecuación variacional en términos de un potencial efectivo,  $V_{ef}(r)$  obtenemos

$$\frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{ef}(r) = \mu, \quad (1.41)$$

Donde:

$$V_{ef}(r) = V_{xx}(r) + \int \frac{\rho(r')}{r-r'} dr' + V_{xx}(r), \quad (1.42)$$

y

$$V_{xx}(r) = \frac{\delta E_{xx}[\rho(R)]}{\delta \rho(r)} \quad (1.43)$$

Para encontrar la energía del estado basal y la densidad electrónica, basta resolver las ecuaciones de un electrón:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ef}(r) - \varepsilon_i \right) \varphi_i(r) = 0 \quad (1.44)$$

y la densidad se construye de acuerdo a:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.45)$$

Al resolver estas ecuaciones autoconsistentemente, se encuentra la solución al problema de funcionales de la densidad.

Existen varias formas funcionales para el intercambio y correlación. Entre ellas, la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), en la que el funcional de intercambio y correlación se aproxima a una simple función de la densidad en cualquier posición  $r$ . El valor de esta función es la energía de intercambio y correlación para un gas de electrones homogéneo de densidad  $n(r)$ .

### 1.3.7 Monte Carlo

Monte Carlo es un método de cálculo basado en un muestreo estadístico con computadora. Este método permite hacer simulaciones tanto de sistemas naturales no probabilísticos como para fenómenos donde la estadística se encuentra de forma intrínseca. Una de las ventajas de trabajar con Monte Carlo a diferencia de otros métodos numéricos es que el error que se produce al trabajar en un sistema donde se deben evaluar  $n$  puntos en un espacio de  $n$  dimensiones decrece mucho más rápidamente ( $n^{1/2}$ ) que en los otros métodos ( $n^{1m}$  a lo mucho).<sup>26</sup> Esto hace que Monte Carlo tenga una mejor eficiencia cuando el número de variables  $m$  del sistema sea muy grande, cosa que a los Químicos nos hace muy felices.

#### Integración por el método de Monte Carlo

Como ya hemos mencionado antes, el método de Monte Carlo resulta de gran utilidad al trabajar con sistemas multidimensionales, por lo que también es útil para evaluar la integral de esos sistemas. El proceso se basa en lo siguiente, supongamos que escogemos  $N$  números aleatoriamente de una distribución uniforme, en un espacio multidimensional  $V$  donde se encuentra contenida la función que deseamos integrar; puede demostrarse que si evaluamos el número de puntos que cayeron dentro de la función deseada, la proporción de estos, con respecto al número total de puntos, corresponde directamente a la proporción de volumen, con respecto al volumen total de muestreo empleado, que pertenece a la función, es decir, su integral. Si en vez de utilizar una distribución uniforme se hace un muestreo de importancia, es decir, en vez de tomar como base del volumen de muestreo algo que arroja con la misma probabilidad cualquier número, sin importar si la función que deseamos integrar tiene un valor grande o pequeño en ese punto, tomamos ahora una distribución que arroje más puntos donde la función tiene mayor importancia, el resultado de la integración será mucho más preciso que en el caso anterior.

Por ejemplo, para generar variables aleatorias con distribución Gaussiana se utiliza el método de Box-Müller, el cual utiliza la función bidimensional de probabilidad de densidad  $w(y_1, y_2) = \exp(-y_1^2/2)\exp(-y_2^2/2)$ . En esta función, las dos variables,  $y_1$  y  $y_2$  son independientes entre ellas y poseen una distribución Gaussiana. A partir de esto es posible generar parejas de números pseudoaleatorios con distribución Gaussiana con las siguientes ecuaciones:<sup>6</sup>

$$y_1 = \sqrt{-2 \ln x_1} \cos(2\pi x_2) \quad (1.46)$$

---

$$y_2 = \sqrt{-2 \ln x_1} \sin(2\pi x_2) \quad (1.47)$$

Donde  $x_1$  y  $x_2$  son dos números aleatorios obtenidos de una distribución uniforme común entre 0 y 1. En estas ecuaciones se considera una distribución Gaussiana con una media y varianza de cero y uno, respectivamente. Para generar números aleatorios con media  $\mu$  y varianza  $\sigma^2$  se puede hacer una sencilla transformación a unas nuevas variables, de la siguiente manera.

$$\tilde{y}_i = \sigma^2 y_i + \mu \quad (1.48)$$

En nuestro caso, para evaluar el programa con el que calcularemos los agujeros, que serán definidos más adelante, es necesario verificar la integración de las matrices de densidad de una y dos partículas. Debido a que las moléculas no son esféricamente simétricas, y por lo tanto es difícil integrarlas por otros métodos, tuvimos que hacerlo por medio de éste para poder corroborar el método de cálculo que desarrollamos.

## CAPÍTULO 2

### Matrices de densidad y Agujeros

#### 2.1 Densidad electrónica.

En un sistema electrónico, el número de electrones por unidad de volumen en un estado dado se define como la densidad electrónica de ese estado. Esta cantidad se designa por  $\rho(r)$

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.1)$$

Esta es una función simple, no negativa, dependiente de tres variables,  $x$ ,  $y$  y  $z$  que al integrarla da como resultado el número de electrones.

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.2)$$

Se han hecho varios estudios acerca de esta función, de hecho se cuenta con varios mapas de densidades electrónicas<sup>36</sup>. Para un átomo en su estado basal, la densidad decrece casi exponencialmente al alejarse del núcleo, mientras que en el caso de las moléculas, los mapas de densidad se ven casi como una superposición de densidades atómicas, pero con un estudio más fino se pueden observar un pequeño abultamiento en la región del enlace. La densidad electrónica tiene un valor finito sobre un núcleo atómico dado, para el caso de un átomo, a esta cantidad se le designa  $\rho(0)$ . En las vecindades de un átomo dado, siempre se presenta una cúspide en la densidad, debido a la necesidad de evitar que los términos del Hamiltoniano de tipo  $-\frac{1}{2}\nabla^2 - (Z_\alpha/r_\alpha)$  causen problemas en estos lugares. La condición específica de cúspide es

$$\left. \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \bar{\rho}(r_\alpha) \right|_{r_\alpha=0} = -2Z_\alpha \bar{\rho}(0) \quad (2.3)$$

## 2.2 Matrices de Densidad

Como ya mencionamos la descripción en general de un estado cuántico se representa por la cantidad

$$\Psi_N(x_1 x_2 \dots x_N) \Psi_N^*(x_1 x_2 \dots x_N) \quad (2.4)$$

La cual corresponde a la distribución de probabilidad asociada con la solución de la ecuación de Schrödinger con el operador Hamiltoniano. En base a esto se ha desarrollado una representación aún más general que la anterior.

$$\gamma_N(x'_1 x'_2 \dots x'_N, x_1 x_2 \dots x_N) \equiv \Psi_N(x'_1 x'_2 \dots x'_N) \Psi_N^*(x_1 x_2 \dots x_N) \quad (2.5)$$

Con dos conjuntos de cantidades independientes  $x'_1, x'_2, \dots$  y  $x_1, x_2, \dots$ , los cuales pueden ser interpretados como dos conjuntos de índices que determinan el valor de  $\gamma$ . Por esto, se interpreta a  $\gamma$  como un elemento correspondiente a una matriz, llamada matriz de densidad. Si nos fijamos en los valores  $x'_i = x_i$  para todas las  $i$ , entonces nos estaremos refiriendo a los elementos diagonales de esa matriz, que corresponde a la representación original de la distribución.

El operador Hamiltoniano es la suma de dos operadores de un electrón y otro operador de dos electrones y no dependientes de las coordenadas de espín. De igual modo, otros operadores correspondientes a otros observables físicos también son operadores de unos o dos electrones, y en general también son independientes de las coordenadas de espín. Las funciones de onda son antisimétricas, por lo que las expresiones de los valores esperados pueden ser simplificados sistemáticamente integrando el producto  $\Psi_N \Psi_N^*$  sobre  $N-2$  de sus variables, lo que da origen a las matrices de densidad reducidas. La expresión completa de la matriz de densidad se llama la matriz de densidad de orden  $N$  para un estado puro de un sistema de  $N$  electrones. La definición de las matrices de densidad reducidas de orden  $p$  está dada por la fórmula.

$$\gamma_p(x'_1 x'_2 \dots x'_p, x_1 x_2 \dots x_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \gamma_N(x'_1 x'_2 \dots x'_p x'_{p+1} \dots x'_N, x_1 x_2 \dots x_p \dots x_N) dx_{p+1} \dots dx_N \quad (2.6)$$

Donde la expresión en el paréntesis representa un coeficiente binomial, en particular la expresión para las matrices de densidad de primer y segundo orden son:

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = N \int \dots \int \Psi(x'_1 x'_2 \dots x'_N) \Psi^*(x_1 x_2 \dots x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (2.7)$$

$$\gamma_1(x'_1 x'_2, x_1 x_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi(x'_1 x'_2 \dots x'_N) \Psi^*(x_1 x_2 \dots x_N) dx_3 \dots dx_N \quad (2.8)$$

Nótese que la matriz de densidad de segundo orden está normalizada al número de pares de electrones del sistema  $(N(N-1)/2)$ , mientras que la matriz de densidad de primer orden está normalizada al número de electrones del sistema  $(N)$ , además de que la matriz de densidad de primer orden puede ser obtenida a partir de la de segundo por cuadratura

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = \frac{2}{N-1} \int \gamma_2(x'_1 x'_2, x_1 x_2) dx_2 \quad (2.9)$$

Existen varios operadores de interés que no involucran las coordenadas de espín, como por ejemplo el operador Hamiltoniano para átomos y moléculas, esto hace posible la reducción de las matrices de densidad integrando sobre las coordenadas de espín. La definición de las matrices de densidad independientes del espín de primer y segundo orden es la siguiente:

$$\rho_1(r'_1, r_1) = \int \gamma_1(r'_1 s_1, r_1 s_1) ds_1 = N \int \dots \int \Psi(r'_1 s_1 x_2 \dots x_N) \Psi^*(r_1 s_1 x_2 \dots x_N) ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.10)$$

$$\rho_2(r'_1 r'_2, r_1 r_2) = \iint \gamma_2(r'_1 s'_1 r'_2 s'_2, r_1 s_1 r_2 s_2) ds_1 ds_2 = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi(r'_1 s'_1 r'_2 s'_2 x_3 \dots x_N) \Psi^*(r_1 s_1 r_2 s_2 x_3 \dots x_N) ds_1 ds_2 dx_3 \dots dx_N \quad (2.11)$$

Las expresiones para los valores de la diagonal de estas matrices son

$$\rho(r_1, r_2) = \rho(r_1 r_2, r_1 r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 ds_2 dx_3 \dots dx_N \quad (2.12)$$

$$\rho(r_1) = \rho(r_1, r_1) = N \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.13)$$

Nótese que la expresión para la matriz de primer orden corresponde a la expresión de la densidad electrónica.

### 2.3 Energía de Correlación e Intercambio

Como ya mencionamos, la parte correspondiente a la energía de correlación e intercambio es la causante de que se tengan que ocupar aproximaciones en los cálculos. Una de las formas que promete ayudar es el calcularla a través de los agujeros de correlación e intercambio.

El entendimiento del agujero de intercambio y correlación, así como de otras cantidades relacionadas, como la función de correlación por pares o la energía de intercambio y correlación, es una pieza vital en el desarrollo de métodos más exactos en la teoría de funcionales de la densidad para ser aplicados en problemas como de Química Cuántica, Física del Estado Sólido, etc.

A pesar de la similitud entre los agujeros de intercambio y correlación con los agujeros de Coulomb, casi no existen estudios donde se busque entender los primeros en una forma analítica. La mayor parte de los estudios que se tienen han sido en átomos y moléculas con pocos electrones y en sistemas de capa cerrada.<sup>3</sup>

El agujero de intercambio-correlación se define de la siguiente manera, incluyendo la dependencia explícita con el espín.

$$\rho_{xc}(r_0, \sigma_0; r, \sigma) = \frac{\rho^{(2)}(r_0, \sigma_0; r, \sigma)}{\rho(r_0, \sigma_0)} - \rho(r, \sigma) \quad (2.14)$$

Esta expresión físicamente hablando describe el cambio en la densidad en la posición  $r$  con una componente de espín  $\sigma$  de su valor medio  $\rho(r, \sigma)$  dada la presencia de otro electrón con espín  $\sigma_0$  en la posición  $r_0$ . La cantidad  $\rho^{(2)}(r_0, \sigma_0; r, \sigma)$  corresponde a la densidad de dos partículas, esta representa la posibilidad en el estado basal de encontrar un par de electrones en dos posiciones dadas.

La importancia de los agujeros de intercambio-correlación dentro del marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad se encuentra en la relación que estos tienen con la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}$ .

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int d^3 r n(r) \int d^3 r' \int_0^1 d\lambda \frac{n_{xc}(r, r', \lambda)}{|r - r'|} \quad (2.15)$$

Donde  $n_{xc}(r, r', \lambda)$  es el agujero de intercambio-correlación, integrado sobre las variables de espín. A pesar de que  $E_{xc}$  es, en principio, determinable por el conocimiento de la densidad de una partícula, por lo general no se puede determinar esta dependencia fácilmente fuera de la aproximación LDA. Los agujeros de correlación e intercambio pueden ser utilizados para probar y mejorar modelos teóricos de la energía de correlación e intercambio<sup>3</sup>. Como consecuencia de esto, muchos de los intentos que se proponen con el fin de mejorar sistemáticamente la teoría de los funcionales de la densidad utilizan estas funciones como punto de partida.<sup>4,5,20,29,33</sup>

Como ya mencionamos anteriormente, dentro de la teoría DFT, la energía debida al intercambio y la correlación esta relacionada con el agujero de correlación e intercambio. Esta conexión entre esta energía y los agujeros es como sigue.

$$E_{xc}[\rho] = (V_{xc}[\rho] - J[\rho]) + (T[\rho] - T_s[\rho]) \quad (2.16)$$

En esta expresión  $E_{xc}$  se representa como una suma de dos contribuciones independientes, la parte no clásica de la energía de interacción electrón-electrón y la diferencia entre la energía cinética Kohn-Sham no interactiva y la energía cinética exacta. La primera está asociada con la matriz de densidad reducida de segundo orden, y la segunda con la matriz de primer orden. La conexión adiabática da origen a una única expresión coherente de  $E_{xc}[\rho]$ .

$$\bar{E}_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.17)$$

Donde el valor promedio del agujero de intercambio y correlación  $\rho_{xc}$  está dado por.

$$\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) = \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2) \quad (2.18)$$

En estas ecuaciones se interpreta la energía de correlación e intercambio,  $E_{xc}$ , como la interacción Coulómbica clásica entre la densidad electrónica  $\rho(r)$  y una carga  $\rho_{xc}$ . Siendo  $\lambda$  el grado de interacción:  $\lambda=0$ , sistema no interactivo,  $\lambda=1$  sistema interactivo.

Como conclusión a partir de las ecuaciones planteadas se obtiene la regla de suma:

$$\int \bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = \int \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (2.19)$$

Lo que indica que de hecho el agujero de intercambio y correlación  $\rho_{xc}$ , representa un agujero alrededor de  $r_1$  con una carga unitaria positiva. Debe notarse que esta expresión es general para todo valor de  $r_1$ . Además, también se puede observar que  $E_{xc}$  depende sólo de un cierto comportamiento esféricamente promediado de  $\rho_{xc}(r_1, r_2)$

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(r) \int_0^\infty 4\pi s ds \rho_{xc}^{prom}(r, s) \quad (2.20)$$

Donde el valor del agujero de intercambio y correlación promediado esféricamente es.

$$\rho_{xc}^{prom}(r, s) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \bar{\rho}_{xc}(r, r') d\mathbf{r}' \quad (2.21)$$

Donde  $\Omega$  es el dominio de integración:

$$\Omega: |r - r'| = s \quad (2.22)$$

Es posible descomponer  $\rho_{xc}$  en una contribución de intercambio y otra de correlación por separado. Se puede definir el agujero de intercambio como:

$$\rho_x(r_1, r_2) = -\frac{1}{2} \frac{|\rho_1(r_1, r_2)|^2}{\rho(r_1)} \quad (2.23)$$

Con lo que la energía de intercambio estaría dada por

$$E_x[\rho] = \frac{1}{2} \iint_{r_{12}} \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho_x(r_1, r_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.24)$$

Siendo que el agujero de intercambio debe satisfacer la siguiente propiedad.

$$\int \rho_x(r_1, r_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (2.25)$$

Con esto podemos ver que el significado matemático del agujero de intercambio es el de "retirar una carga" del lugar donde se encuentra, siendo que el significado físico más evidente es el de representar la "cantidad" de repulsión que un electrón de un espín dado siente con todos los demás electrones de ese espín. Por lo tanto el agujero de correlación quedaría definido como la diferencia entre  $\rho_{xc}$  y  $\rho_x$ .

$$\rho_c(r_1, r_2) = \rho_{xc}(r_1, r_2) - \rho_x(r_1, r_2) \quad (2.26)$$

Siendo que por lo tanto el agujero de correlación debe cumplir con la siguiente característica.

$$\int \rho_c(r_1, r_2) dr_2 = 0 \quad (2.27)$$

Y la energía de correlación quedaría definida como.

$$E_c[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho_c(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.28)$$

Por lo tanto, la energía de intercambio es igual a la interacción Coulómbica de los electrones con una distribución de carga que contiene una carga unitaria, mientras que la energía de correlación proviene de la interacción entre electrones con una distribución de carga neutra.

Esto expresa que si de alguna manera podemos conocer el valor de el agujero de correlación e intercambio o el de sus componentes, sería posible conocer esta energía de correlación e intercambio con lo que se puede mejorar de alguna manera la teoría de los Funcionales de la densidad y, por lo tanto, obtener una buena forma de realizar mejores cálculos.

## CAPÍTULO 3

### Método de Cálculo

En este trabajo se estudiaron los agujeros de intercambio en varios sistemas. Para esto fue necesario primeramente obtener los parámetros correspondientes a la función de onda del sistema en cuestión, esto se hizo por medio del programa GAMESS<sup>9,12,13</sup>, el cual es un programa de métodos *ab initio* para cálculos moleculares. Este programa posee varias opciones de cálculo dependiendo de cual sea el tipo de resultados que deseemos obtener. Los cálculos que se realizaron para esta tesis tuvieron las siguientes características: cálculo para encontrar la energía, uso del método UHF como método auto consistente, uso de orbitales STO como funciones base, uso de varias gaussianas para formar cada orbital atómico. De los archivos obtenidos por medio de este programa para cada sistema, se extrajeron los valores necesarios para formar las gaussianas correspondientes y de los coeficientes generados por el cálculo variacional para formar, por medio de combinaciones lineales, los orbitales moleculares correspondientes para el sistema. Lo anterior se explica a continuación<sup>8,37</sup>:

Primeramente se calcula cada orbital atómico a partir de los valores obtenidos en el archivo de salida para la formación de las gaussianas cartesianas necesarias:

$$g_{ijk} = N x^i y^j z^k e^{-\alpha x^2} \quad (3.1)$$

Donde  $\alpha$  corresponde al exponente del orbital, siendo un número real positivo, los índices  $i, j, k$  indican el tipo de orbital atómico del que se trata, por ejemplo, un orbital del tipo  $p_x$  tendrá los índices  $i=1, j=0$  y  $k=0$ ; y  $N$  corresponde a la constante de normalización. Para cada orbital atómico se obtuvieron 2, 3 o hasta 6 valores para éstas gaussianas, dependiendo del número que se especificaba para el número de gaussianas base en el cálculo. En general se ocuparon los valores de los cálculos hechos con 3 gaussianas, aunque cabe mencionar que el programa generado para

esta tesis es capaz de trabajar con cualquier cantidad de éstas. Estas gaussianas se mezclan por medio de una combinación lineal de la siguiente manera:

$$G_r = \sum_u d_u g_u \quad (3.2)$$

Donde el índice  $u$  representa alguna combinación de  $i, j$  y  $k$  determinada y  $d$  corresponde al coeficiente de combinación lineal. A estas funciones resultantes se les conoce como gaussianas primitivas. Finalmente se pueden obtener los orbitales moleculares correspondientes al sistema en estudio, combinando linealmente las gaussianas primitivas en gaussianas contraídas.

$$X = \sum_i d_i G_i \quad (3.3)$$

Donde el coeficiente  $d$  es la constante de combinación lineal. La función de onda resultante es obtenida desarrollando un determinante de Slater cuyos componentes son los orbitales moleculares obtenidos de esta manera.

Para la realización de esta tesis fue necesario desarrollar un algoritmo de cálculo capaz de obtener el valor correspondiente al agujero de intercambio en un sistema dado, dado que se tenía un electrón fijo en una posición determinada inicialmente. Esto se obtuvo planteando a la función de onda como un determinante de Slater, como se mencionó anteriormente, en el cual los orbitales que lo componen corresponderían a aquellos calculados por el programa GAMESS.<sup>9,12,13</sup> Se realizaron pruebas con determinantes pequeños, correspondientes a las funciones de los átomos más ligeros como Litio, Berilio y Boro; desarrollando las funciones de onda y obteniendo las expresiones correspondientes a la matriz de primer y segundo orden, integrando la función de onda correspondiente para  $N-1$  y  $N-2$  partículas respectivamente e integrando sobre todas las coordenadas de espín. Estos resultados fueron analizados y se obtuvo una generalización para sistemas, ya fueran átomos o moléculas, con cualquier número de electrones. Las expresiones resultantes fueron las que se presentan a continuación:

$$\rho_1(r_1) = \frac{(N-1)!N}{N!} \sum_i \phi_i^2(r_1) \quad (3.4)$$

$$\rho_1(r_2) = \frac{(N-1)!N}{N!} \sum_i \phi_i^2(r_2) \quad (3.5)$$

$$\rho_2(r_1, r_2) = \frac{(N-1)!N(N-1)}{2N!} \left[ \sum_{i \neq j} \phi_i^2(r_1) \phi_j^2(r_2) - \sum_{i \neq j} \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \phi_i(r_2) \phi_j(r_1) \right] \quad (3.6)$$

Los valores de estas matrices se utilizaron para calcular el agujero correspondiente siguiendo la ecuación que se mencionó anteriormente.

Para resolver el problema explicado anteriormente se desarrolló un programa, el cual se programó en FORTRAN 77 (ver anexo). Para la ejecución del mismo era necesario conocer todos los parámetros que se habían obtenido del programa GAMESS, coeficientes y exponentes de las gaussianas, eigenvalores, número de funciones, número de electrones del sistema, etc.; por lo que se decidió que la mejor opción era tener un lugar aparte de donde extraerlos. Para esto se creó un archivo de entrada que debía contener los datos correspondientes al sistema que se quería calcular. Para generar este archivo, llamado *matriz.in*, se desarrolló un pequeño código programado en shell (ver anexo) donde por medio de diferentes comandos de UNIX se seleccionaban los datos necesarios extraídos de los archivos generados como archivos de salida por GAMESS y que se encuentran guardados en el directorio */home/teoricos/rome/game/atomos*, o en */home/teoricos/rome/game/moleculas*, según se tratara de un átomo o molécula. Todos los datos leídos se iban guardando ordenadamente en un archivo llamado *matriz.nombre del sistema* colocándolo bajo el directorio */home/teoricos/rome/tesis/programas* y finalmente copiándolo al archivo *matriz.in* y corriendo el programa para el cálculo del agujero, ambos colocados bajo el mismo directorio */home/teoricos/rome/tesis/programas*.

El programa desarrollado para calcular los agujeros realiza las siguientes acciones principales:

- lee los datos del archivo de entrada, *matriz.in*
- genera las gaussianas para cada tipo de orbital atómico
- genera los orbitales moleculares correspondientes
- calcula las matrices de densidad de primer y segundo orden, correspondientes a la función de onda, en este trabajo expresada como un determinante de Slater, integrada sobre N-1 y N-2 electrones, correspondientemente, y sobre las variables de espín
- calcula el agujero a partir de las matrices de densidad ya generadas
- integra y calcula los momentos para el análisis posterior de resultados

En esta tesis se trabajó con dos métodos diferentes de integración: integración con malla logarítmica e integración por Monte Carlo. Los átomos en general fueron tratados por medio de la integración por malla, ya que, aprovechando que son esféricamente simétricos, se podía utilizar este sistema de integración que en general requería de mucho menos tiempo de máquina para

obtener los resultados. Las moléculas sin embargo tuvieron que ser integradas por medio de un procedimiento tipo Monte Carlo, utilizando un muestreo al azar con distribución uniforme. Al inicio se pensó en una distribución gaussiana, pero por falta de tiempo no pudo implementarse correctamente.

Para obtener los resultados en una forma más sencilla de analizar se dibujaron gráficas que representarían la magnitud del agujero de intercambio con relación a la distancia a la que se colocaba el electrón 2, dado que el electrón uno se hallaba fijo en alguna otra posición. Para el caso de átomos, debido a que estos son esféricamente simétricos, sólo se dibujaron gráficas sencillas con respecto a la coordenada  $z$ , mientras que para el caso de las moléculas por la limitación que tenemos de sólo poder visualizar cosas tridimensionales se necesitó obtener las gráficas referentes a los diferentes planos cartesianos para cada caso.

Paralelamente a esto se tuvieron que generar dos programas modificados con los cuales se pudieran obtener, además de los valores de los agujeros de intercambio, también los valores de los diez primeros momentos. Siendo la definición matemática para el  $k$ -ésimo momento es la siguiente,

$$E[X^k] = \begin{cases} \sum_j x_j^k f(x_j) \\ \int_{-\infty}^{\infty} x^k f(x) dx \end{cases}$$

Donde la primera expresión corresponde a una distribución de valores discretos, mientras que la segunda corresponde a una distribución continua, todos alrededor de un punto central, en este caso cero.

Estos momentos se proponen en esta tesis como una primera opción real y práctica no sólo para analizar, si no también para parametrizar los agujeros obtenidos. Como sabemos es bastante común el expresar las funciones de probabilidad en función de sus momentos<sup>11,21,26</sup> y debido a que el agujero de intercambio es también una función de probabilidad se propone en esta tesis la posibilidad de parametrizar estos por medio de sus momentos, aunque cabe mencionar que la forma en la que esto se haría, así como la comprobación de esta idea va más allá de los alcances de este trabajo. Sin embargo, si se mencionará en esta tesis la forma de obtener los momentos y además se hará uso de estos para el análisis de resultados utilizándolos como un método de comparación para los diferentes agujeros obtenidos.

Se trabajará principalmente con los primeros momentos, ya que estos son los que poseen la interpretación más directa. La forma más sencilla de comprender los momentos y su importancia en la descripción y análisis de estas funciones se vuelve evidente al notar que todos ellos

constituyen una manera de evaluar la forma y la distribución de la función alrededor de un punto central con diferentes "pesos", determinados por la potencia a la que se encuentra elevada la coordenada sobre la cual se está haciendo el análisis. En base a esta idea se puede notar que todos los momentos pares miden la simetría de la distribución, mientras que los impares miden más bien hacia donde se carga la función, siendo que los momentos pequeños le dan mayor peso a los valores cercanos al centro de la distribución, mientras que los momentos más grandes van dándole mayor peso a los valores lejanos, a los detalles en las partes lejanas al centro de la distribución.

Dentro del conjunto de momentos se suele trabajar más comúnmente con los primeros cuatro. Se sabe que el primer momento es correspondiente a la media de la distribución, mientras que el segundo corresponde a la varianza, el tercero se conoce con el nombre de *skewness* que indica hacia donde está cargada la distribución y el cuarto que se conoce como *kurtosis* que proporciona información acerca de pequeñas oscilaciones que pudieran ocurrir a las orillas de la distribución principal. El nombre del quinto y subsecuentes momentos no son muy conocidos, pero haciendo una pequeña extrapolación podría pensarse que el significado del quinto podría estar relacionado con la forma en la que están distribuidas esas oscilaciones, hacia donde están cargadas, y así sucesivamente con los demás momentos, en los que al incrementarse el orden se incrementará el peso y por lo tanto la importancia en el interpretación a oscilaciones y detalles cada vez más alejados del centro.

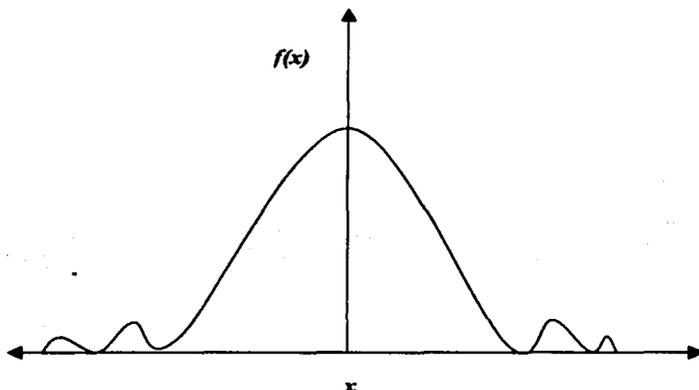


Figura 1. Esquema de un ejemplo de una función de probabilidad centrada en el origen.

En las tablas de resultados también se verán datos relacionados con el momento de orden cero, que no es más que el valor de la integral misma, que en este caso corresponde simplemente al valor del agujero, ya que  $x^0$  es igual a uno.

Cabe mencionar que como resultado de esta trabajo se obtuvo una verdadera explosión en la cantidad de resultados generados por lo que en esta tesis no se presentará el análisis detallado de cada uno de ellos sino el análisis global de los mismos. Sin embargo se explicará en buena medida la forma, tanto de leer las gráficas y los aspectos que desde mi punto de vista podrían ser valiosos a la hora de intentar analizar e interpretar cada una de ellas, así como la forma de obtener algunas conclusiones por medio de los momentos. Además de esto, como ya se mencionó en este mismo capítulo, el objetivo principal de esta investigación consistió en la generación de un programa capaz de calcular este agujero para cualquier molécula formada por átomos con número atómico desde 3 hasta 20, por lo que en principio es posible obtener los datos correspondientes a cualquier sistema con estas características aunque no se encuentre registrado en este trabajo.

## CAPÍTULO 4

### Algunos Sistemas Sencillos (Átomos)

A pesar de que, como químicos, los sistemas que más nos interesan suelen contener muchos átomos, desde la perspectiva de la química teórica, el estudio de sistemas sencillos también resulta de gran interés, ya que es de ellos donde normalmente obtenemos la información más detallada acerca de los conceptos en los cuales basamos el conocimiento y entendimiento de nuestros problemas de estudio. El estudio de átomos aislados nos permite ver y analizar algunos fenómenos de manera más sencilla, ya que estos sistemas tienen menos variables que las moléculas en sí, donde debe considerarse, además del tipo de átomos que la conforman, el tipo de enlace presente y la simetría del sistema.

Como ya mencionamos, el agujero de intercambio debe "retirar" una carga, es decir, debe integrar a una cantidad fija de menos uno. Esta normalización impone una condición sobre la forma que presentará el agujero, es decir, los agujeros muy profundos serán por consecuencia también muy delgados y viceversa, los agujeros poco profundos serán por lo tanto anchos. Esto quiere decir que para el análisis de los datos obtenidos es igualmente válido hacer comparaciones con respecto a cualquiera de estas dos cantidades, ya que están correlacionadas entre sí.

En este trabajo se analizó la forma que presentan los agujeros de intercambio en los átomos con número atómico entre 3 y 20, es decir, del Litio al Calcio. Para esto se dibujaron las gráficas correspondientes al agujero formado en cada átomo para diferentes valores de distancia a la que se encontraba el electrón uno.<sup>5</sup> En cada una de ellas está graficado el agujero de intercambio en unidades de densidad electrónica contra la distancia al centro del átomo en Angstroms, debido a la simetría de estos sistemas lo más importante de analizar a la hora de observar las gráficas es el ancho y la profundidad de las mismas. En todas ellas se observa un

<sup>5</sup> Ver ejemplos en los Anexos A y B

comportamiento similar, se puede observar claramente la forma del agujero centrado en el origen, lo que corresponde al centro del átomo y, si se observan con cuidado, se puede notar que a medida que el átomo se hace más pesado, el agujero se va haciendo más delgado y por lo tanto más profundo. Es decir, entre mayor es la densidad electrónica se observa una disminución notable en el ancho del agujero, y por lo tanto un aumento en su profundidad. En cada una de ellas se tomó nota de la profundidad de los mismos. En esta tabla no se hace mención del ancho de los agujeros debido a que con las gráficas obtenidas resultó prácticamente imposible medirlos con precisión. Algunos de los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente tabla:

Átomo	Z	Centro ( $\overset{\circ}{A}$ )	Valor máximo
Li	3	0.0	-3
Be	4	0.0	-8
B	5	0.0	-16.5
C	6	0.0	-29
N	7	0.0	-47
O	8	0.0	-72
F	9	0.0	-105
Ne	10	0.0	-145
Na	11	0.0	-190
Mg	12	0.0	-255
Al	13	0.0	-325
Si	14	0.0	-405
P	15	0.0	-500
S	16	0.0	-610
Cl	17	0.0	-740
Ar	18	0.0	-875
K	19	0.0	-110
Ca	20	0.0	-1280

Estos datos pertenecen a la serie de gráficas con  $r_1$  igual a  $0.01A$  de cada uno de los átomos. A pesar de que, como se mencionó anteriormente no fue posible hacer una buena medición de los anchos, sí fue al menos posible observar que este disminuía, e incluso es posible asumir que esta disminución debe ser progresiva conforme el número atómico aumenta, debido a la correlación que existe entre éste y la profundidad, valor máximo.

---

El análisis anterior nos muestra *grosso modo* el comportamiento que siguen los agujeros en una serie atómica, sin embargo no es posible hacer comparaciones más finas por medio de estas graficas por lo que, en esta tesis, se propuso trabajar con los momentos de los agujeros con el propósito de obtener una manera mucho más clara y cuantitativa de comparar los resultados obtenidos. Se obtuvieron los datos correspondientes a los 10 primeros momentos de los agujeros de los diferentes átomos a distancias como 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5. Los datos obtenidos se incluyen en la siguiente tabla.

Tabla de resultados de momentos a diferentes distancias entre el electrón y el núcleo para cada elemento I.

Z	r1	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10
2	0.00100000005	-1.00000027	-0.60757803	-0.66803679	-1.57304718	-6.19916834	-30.3580752	-164.856766	-959.931469	-5919.448	-38395.1494	-260682.172
3	0.005	-1.00000027	-0.60757509	-0.66802213	-1.57297999	-6.19884594	-30.3564202	-164.847681	-959.87844	-5919.12181	-38393.0269	-260667.797
3	0.01	-1.00000028	-0.60756591	-0.66797631	-1.57278999	-6.19783831	-30.3512474	-164.819287	-959.712704	-5918.09924	-38386.3934	-260622.797
3	0.050000001	-1.00000027	-0.60727154	-0.66650634	-1.56603221	-6.16550702	-30.1852683	-163.908199	-954.394659	-5885.28741	-38173.5413	-259177.547
3	0.100000001	-1.00000027	-0.60634324	-0.66186652	-1.54475766	-6.06340823	-29.6611012	-161.030909	-937.599765	-5781.66432	-37501.3325	-254813.531
3	0.5	-1.00000039	-0.57613484	-0.50406763	-0.80983963	-2.5168351	-11.4178154	-60.8215681	-352.539259	-2171.61387	-14082.1348	-95604.4141
4	0.00100000005	-0.99999894	-0.4650338	-0.45769519	-0.95711118	-2.89165433	-10.1196143	-38.5015	-156.263127	-670.717811	-3026.94265	-14297.3721
4	0.005	-0.99999894	-0.46502562	-0.45766663	-0.95701974	-2.89134838	-10.1185204	-38.4973207	-156.246152	-670.644746	-3026.81383	-14295.8184
4	0.01	-0.99999894	-0.46500005	-0.45757735	-0.95673392	-2.89039206	-10.1151012	-38.4842571	-156.193095	-670.417001	-3025.58603	-14290.9629
4	0.050000001	-0.99999894	-0.46417802	-0.45470906	-0.94753965	-2.85862728	-10.0051008	-38.0639879	-154.486186	-663.090063	-2992.52042	-14134.7871
4	0.100000001	-0.99999894	-0.46156398	-0.44555777	-0.91822489	-2.76150795	-9.65423665	-36.7234217	-149.041451	-639.718417	-2687.04635	-13638.5998
4	0.5	-0.99999877	-0.40660455	-0.2175926	-0.14443846	-0.11727485	-0.12728905	-0.22462259	-0.65818587	-2.56366597	-11.2884579	-53.0077591
5	0.00100000005	-0.99999782	-0.36662959	-0.28419638	-0.46103744	-1.07091166	-2.87558031	-8.39048073	-26.1119199	-85.9321818	-297.327053	-1078.89116
5	0.005	-0.99999143	-0.366551018	-0.28387738	-0.46024091	-1.06881665	-2.86963993	-8.37253979	-26.0540231	-85.7346396	-296.61827	-1074.03674
5	0.01	-0.99996935	-0.36634083	-0.28342448	-0.45911175	-1.06585488	-2.86129889	-8.34735978	-25.9730824	-85.4569544	-295.636196	-1070.36648
5	0.050000001	-0.99992868	-0.36415986	-0.27755601	-0.44453243	-1.02789215	-2.7554044	-8.03112079	-24.9679889	-82.0617801	-283.702485	-1026.25568
5	0.100000001	-0.99992634	-0.35921678	-0.26410484	-0.41112447	-0.9412761	-2.51534646	-7.31967092	-22.7252937	-74.6078673	-257.515806	-930.24347
5	0.150000008	-1.00013875	-0.35160238	-0.24297747	-0.35842378	-0.80467828	-2.13759317	-6.20363908	-19.2197844	-62.9694139	-216.892747	-781.86212
5	0.5	-1.00774905	-0.54820788	-0.55932798	-0.99284612	-2.36327408	-6.54545759	-19.9394718	-65.214437	-226.088881	-824.133963	-3140.48186
6	0.00100000005	-0.99999502	-0.30079282	-0.19159691	-0.26405526	-0.5316217	-1.24279699	-3.1601903	-8.57372103	-24.6018571	-74.2277967	-234.402178
6	0.000000001	-0.99996908	-0.29071186	-0.16791823	-0.21296867	-0.41604179	-0.9624582	-2.43191673	-6.55984453	-18.71303	-58.124427	-176.175873
6	0.01	-0.99995818	-0.30039989	-0.19049457	-0.26167712	-0.52619245	-1.22944877	-3.12406608	-8.47489408	-24.3074338	-73.3078936	-231.397095
6	0.050000001	-0.99982826	-0.29711868	-0.18322658	-0.24602508	-0.49069958	-1.14300503	-2.8992632	-7.84717889	-22.4621919	-67.8040396	-212.953644
6	0.005	-0.99989770	-0.30058778	-0.19112961	-0.26304871	-0.52931668	-1.23712208	-3.14519027	-8.53147489	-24.6760552	-73.8341221	-233.114182
6	0.150000008	-1.00117938	-0.28165228	-0.1452568	-0.16348132	-0.30424797	-0.69319153	-1.73906156	-4.6844891	-13.2333325	-39.4718132	-123.227165
7	0.00100000005	-0.99999106	-0.25461539	-0.13734709	-0.16401766	-0.29015488	-0.59774982	-1.34017099	-3.20643849	-8.11458831	-21.5938023	-60.1446152
7	0.000000001	-1.00042015	-0.2423884	-0.111847	-0.1155355	-0.19353001	-0.3912238	-0.8672692	-2.05372248	-5.1434898	-13.5434781	-37.32547
7	0.01	-0.99991688	-0.25396326	-0.13605128	-0.16156527	-0.28522752	-0.58707266	-1.31531848	-3.14479107	-7.95286191	-21.1479385	-58.8594633
7	0.050000001	-0.99974257	-0.24899064	-0.12799991	-0.14632654	-0.25479345	-0.52170958	-1.16473802	-2.77529652	-6.99395967	-18.5319628	-51.3945732
7	0.005	-0.999856	-0.2543356	-0.13679228	-0.16296745	-0.28804284	-0.59316733	-1.32948912	-3.17990198	-8.04486909	-21.4013208	-59.5890658
7	0.150000008	-1.00482847	-0.23400567	-0.09106278	-0.0747653	-0.11237452	-0.22010285	-0.48296369	-1.13777145	-2.83908314	-7.45502529	-20.5072513
8	0.00100000005	-0.99998707	-0.22179425	-0.10418927	-0.10804112	-0.16570365	-0.29586681	-0.57489543	-1.19204933	-2.8144203	-6.02938598	-14.5537462
8	0.01	-0.99987654	-0.22092535	-0.10269083	-0.10558123	-0.18141751	-0.28781363	-0.55864242	-1.15709349	-2.53491105	-5.83933838	-14.0788298
8	0.000000001	-1.00116138	-0.20627501	-0.0757253	-0.06092407	-0.08414771	-0.14458687	-0.27434687	-0.55648017	-1.19331198	-2.68924696	-6.34153223
8	0.050000001	-0.99962445	-0.21577036	-0.09360804	-0.09065599	-0.1355482	-0.23959913	-0.46225122	-0.95183468	-2.07265486	-4.74504027	-11.3683008
8	0.005	-0.99989365	-0.22141971	-0.10354461	-0.10696268	-0.16385787	-0.29239497	-0.56787953	-1.17893995	-2.58000805	-5.94702307	-14.3476954
8	0.150000008	-1.00118508	-0.19944851	-0.05698245	-0.02775791	-0.02657277	-0.03991094	-0.0726791	-0.14532659	-0.31023208	-0.7006038	-1.66628277

Tabla de resultados de momentos a diferentes distancias entre el electrón y el núcleo para cada elemento II.

$z$	$r_1$	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$	$n=10$
9	0.150000006	-1.0029873	-0.19086282	-0.04300046	-0.01412035	-0.0090045	-0.00950073	-0.01769474	-0.03872347	-0.09047625	-0.22011582	-0.55318427
9	0.005	-0.99991114	-0.19589647	-0.08100242	-0.07383504	-0.0997489	-0.15701837	-0.26901941	-0.49183651	-0.95108475	-1.93386363	-4.11561012
9	0.01	-0.9998285	-0.19537088	-0.08006257	-0.07247268	-0.0976547	-0.15354831	-0.26284447	-0.48012751	-0.92760385	-1.88437978	-4.00658131
9	0.0010000005	-0.99998167	-0.19645594	-0.08171652	-0.07487026	-0.10134227	-0.1596635	-0.27373651	-0.50080108	-0.96910168	-1.97191303	-4.19961405
9	0.100000001	-1.0033598	-0.17841479	-0.05162998	-0.0306122	-0.0336349	0.04887308	-0.07971929	-0.1392761	-0.25695583	-0.49749662	-1.00665712
9	0.050000001	-0.99959672	-0.18907697	-0.07021134	-0.0581582	-0.07574234	-0.11749459	-0.19922213	-0.36055212	-0.68993696	-1.38784657	-2.92162418
10	0.050000001	-0.99983485	-0.16789844	-0.05359781	-0.0378742	-0.04292195	-0.05851094	-0.08730578	-0.13924653	-0.23459861	-0.41539495	-0.78984289
10	0.0010000005	-0.99997583	-0.17650812	-0.06592689	-0.05379944	-0.08455328	-0.09007092	-0.13673728	-0.22140644	-0.37940276	-0.6836712	-1.28911293
10	0.100000001	-1.00820924	-0.15746504	-0.03585118	-0.01404684	-0.01056911	-0.0120068	-0.01616053	-0.02351426	-0.03601185	-0.05752997	-0.09544696
10	0.01	-0.99978215	-0.17517806	-0.06412333	-0.05147915	-0.06139014	-0.08542428	-0.12940782	-0.20917776	-0.3575961	-0.64277909	-1.20928917
10	0.150000008	-1.00756047	-0.16895046	-0.05295563	-0.02933753	-0.03062786	-0.0448043	-0.07596693	-0.13943483	-0.27040871	-0.54815802	-1.15458662
10	0.005	-0.99986492	-0.17592923	-0.06514535	-0.05279422	-0.06318198	-0.08805438	-0.13355262	-0.21613722	-0.36995565	-0.66583758	-1.25425243
11	0.005	-0.99988239	-0.16414078	-0.06671219	-0.06600029	-0.23148553	-0.86745033	-3.76353097	-17.6879582	-88.1816727	-461.298017	-2520.99121
11	0.150000008	-1.00650397	-0.23532	-0.13612983	-0.25863343	-0.86567861	-3.59937426	-16.7343802	-83.8325874	-445.098223	-2481.992994	-14450.7754
11	0.01	-0.9997844	-0.16330378	-0.06578074	-0.08520244	-0.2315236	-0.87178531	-3.78951862	-17.8354672	-88.9153118	-465.350104	-2544.28025
11	0.050000001	-1.0006261	-0.15490353	-0.05580346	-0.07558491	-0.22649467	-0.89432151	-3.98429688	-18.8538274	-94.7428966	-499.548422	-2751.604
11	0.0010000005	-0.99997557	-0.16478045	-0.06741373	-0.06657086	-0.23129821	-0.86346558	-3.74070495	-17.5792602	-87.5580573	-457.879393	-2501.55688
11	0.100000001	-1.0021188	-0.14818707	-0.04517685	-0.07360651	-0.26974438	-1.15634532	-5.33851719	-28.1771398	-135.39272	-734.782623	-4166.09766
12	0.0010000005	-0.9999831	-0.15135785	-0.05854695	-0.07840549	-0.20968961	-0.77279977	-3.21861171	-14.3844621	-67.8705899	-335.799318	-1734.92847
12	0.100000001	-1.04155425	-0.14252679	-0.04793301	-0.09026131	-0.32176324	-1.3027002	-5.66646952	-26.1787733	-127.574402	-652.262126	-3483.53857
12	0.01	-0.99988928	-0.14966253	-0.05759162	-0.07733244	-0.21788748	-0.81031614	-3.38797849	-15.1760095	-71.7466181	-355.671193	-1841.25540
12	0.050000001	-1.00228185	-0.14187288	-0.05058962	-0.07775885	-0.24579790	-0.95483153	-4.06079508	-18.3874609	-87.7778967	-439.398164	-2297.28147
12	0.005	-0.99992902	-0.15075659	-0.05815029	-0.07866733	-0.21338187	-0.78997403	-3.29692572	-14.745139	-69.6339339	-344.825714	-1783.15300
13	0.005	-0.9999565	-0.13930704	-0.049215	-0.05858588	-0.14791751	-0.50271626	-1.92950331	-7.94368038	-34.5240871	-157.338913	-748.798143
13	0.050000001	-1.00428588	-0.12901302	-0.03905118	-0.05054108	-0.14381918	-0.50855767	-1.98501381	-8.24281933	-36.0670201	-165.46856	-792.832031
13	0.01	-0.9998257	-0.13637338	-0.04842524	-0.05819489	-0.14888903	-0.50757686	-1.9511057	-8.03856523	-34.9565927	-159.30965	-759.025146
13	0.100000001	-1.007384	-0.13823262	-0.03574848	-0.04431315	-0.1333409	-0.4867721	-1.9327008	-8.17737876	-36.5360592	-171.341802	-839.553772
13	0.0010000005	-0.99998993	-0.14001571	-0.04979174	-0.05855336	-0.14704187	-0.4979444	-1.9088422	-7.85395868	-34.118579	-155.422724	-739.349304
14	0.0010000005	-0.99999552	-0.13039467	-0.04314185	-0.04631308	-0.10408744	-0.31588641	-1.08561827	-4.00509564	-15.600879	-63.724464	-271.814911
14	0.100000001	-1.00234806	-0.1438933	-0.03531277	-0.03122381	-0.07342922	-0.23383009	-0.83585211	-3.21404184	-13.0867827	-56.9799178	-250.228379
14	0.01	-1.00006485	-0.12853897	-0.04150213	-0.04487201	-0.1023316	-0.31240421	-1.07528537	-3.9692702	-15.4579012	-63.138341	-269.302185
14	0.050000001	-1.00771051	-0.11830435	-0.03075826	-0.03318358	-0.08261063	-0.26114092	-0.90838334	-3.36617808	-13.1489559	-53.8492458	-230.312495
14	0.005	-1.00000104	-0.12958745	-0.04244427	-0.04572273	-0.10341672	-0.31470836	-1.08229055	-3.99335453	-15.5551485	-63.5359142	-271.00116

Tabla de resultados de momentos a diferentes distancias entre el electrón y el núcleo para cada elemento III.

Z	r	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10
15	0.01	-1.00020293	-0.12001415	-0.03598805	-0.0351668	-0.07134609	-0.19354319	-0.59245961	-1.9452131	-6.74168041	-24.4968498	-92.9628067
15	0.050000001	-1.01108879	-0.10923484	-0.02450189	-0.0218497	-0.04731032	-0.13239041	-0.40895708	-1.34673113	-4.67604936	-17.0253247	-64.7528534
15	0.00100000005	-1.00006007	-0.122055	-0.03785106	-0.0371842	-0.07485352	-0.2024505	-0.6196618	-2.03618816	-7.06471084	-25.7033044	-97.6531219
15	0.005	-1.00005899	-0.1211721	-0.03705328	-0.0363298	-0.07338234	-0.1987251	-0.60826962	-1.99796336	-6.92862908	-25.1942449	-95.6643982
15	0.100000001	-1.00981766	-0.1622927	-0.04799631	-0.04771727	-0.10573584	-0.30834637	-1.00764806	-3.5704833	-13.1318925	-51.1523186	-207.930237
16	0.01	-1.00036397	-0.11247179	-0.03139444	-0.02787928	-0.05081482	-0.12388694	-0.34122778	-1.00847863	-3.14628981	-10.2918107	-35.1502914
16	0.050000001	-1.01810789	-0.10111731	-0.01882665	-0.01240241	-0.02217687	-0.05430968	-0.14845989	-0.43321358	-1.33218108	-4.29287702	-14.4437237
16	0.00100000005	-1.00001827	-0.11470186	-0.03344861	-0.03028188	-0.06521091	-0.13465074	-0.37148679	-1.10041803	-3.44177623	-11.2880917	-38.6593613
16	0.100000001	-1.00984333	-0.18720645	-0.05699612	-0.04737404	-0.08698385	-0.22428089	-0.66259851	-2.11226144	-7.12426504	-25.1979194	-92.9473001
16	0.005	-1.00012673	-0.11373173	-0.03256778	-0.02925673	-0.06333925	-0.13006619	-0.35858511	-1.06112635	-3.31524441	-10.8605265	-37.1507225
17	0.100000001	-1.01297231	-0.22611472	-0.07921268	-0.07227398	-0.12984188	-0.3087798	-0.82621282	-2.37259247	-7.19673761	-22.8818808	-75.8730774
17	0.00100000005	-1.00003171	-0.10826651	-0.02985728	-0.02507141	-0.04152646	-0.09141261	-0.22744379	-0.60756263	-1.71367397	-5.06833971	-15.6526337
17	0.01	-1.00054991	-0.10585262	-0.02763227	-0.02240685	-0.03675492	-0.08055825	-0.19967756	-0.53129503	-1.49233659	-4.3945824	-13.5112648
17	0.050000001	-1.00225827	-0.09432359	-0.01451483	-0.00630233	-0.0083043	-0.01701912	-0.04015469	-0.10156032	-0.27022774	-0.7514053	-2.17813721
17	0.005	-1.00020404	-0.10722158	-0.0289007	-0.02392636	-0.0394733	-0.08673485	-0.21545761	-0.57458374	-1.61780113	-4.77598859	-14.7219219
18	0.00100000005	-1.00004647	-0.10240836	-0.02670485	-0.0206905	-0.03186644	-0.06442804	-0.1472034	-0.36110445	-0.93534553	-2.54041895	-7.20470238
18	0.01	-1.00076911	-0.09981724	-0.02434213	-0.01807428	-0.02701727	-0.05413695	-0.12292158	-0.29878108	-0.77185058	-2.08330718	-5.87040424
18	0.050000001	-1.01112778	-0.08876541	-0.0114782	-0.00293182	-0.00207628	-0.00299887	-0.00569151	-0.01200095	-0.02688181	-0.06348197	-0.15888578
18	0.005	-1.00029354	-0.1012848	-0.02568513	-0.01967108	-0.02975941	-0.05994594	-0.13680621	-0.33429922	-0.86375366	-2.33990323	-6.61837721
19	0.00100000005	-1.00005488	-0.09897343	-0.02737288	-0.03176328	-0.08431988	-0.30871815	-1.3081403	-6.0419021	-29.6648448	-152.983431	-823.334717
19	0.01	-1.00090203	-0.09434488	-0.02517814	-0.02956462	-0.08174184	-0.30741697	-1.32229768	-6.15956278	-30.3881934	-157.231015	-848.300045
19	0.050000001	-1.02109308	-0.08480338	-0.01498214	-0.0233556	-0.09085698	-0.39879423	-1.85454208	-9.0695316	-46.4317994	-248.291051	-1382.51638
19	0.005	-1.00034142	-0.09683605	-0.02842666	-0.03081564	-0.08321138	-0.30819169	-1.31443356	-6.09293338	-29.9782977	-154.807689	-833.980368
20	0.005	-1.00047381	-0.09093393	-0.02330718	-0.0257534	-0.07265955	-0.29162885	-1.34370965	-6.65483989	-34.8371807	-190.320079	-1082.31298
20	0.00100000005	-1.00007904	-0.09206067	-0.02402736	-0.02578008	-0.07001509	-0.27580718	-1.26076393	-6.22916103	-32.4762815	-177.029166	-1004.54888
20	0.01	-1.00121657	-0.08945536	-0.02234058	-0.02566482	-0.07589408	-0.31124334	-1.44690022	-7.20823315	-37.7898623	-206.982817	-1180.17542
20	0.050000001	-1.0178475	-0.08227984	-0.01588413	-0.03144539	-0.13015212	-0.59418502	-2.87847962	-14.7013913	-78.8047492	-441.625682	-2578.6228

---

A partir de esta tabla se obtuvieron gráficas relacionando, para una distancia dada, el comportamiento de los momentos conforme el número atómico aumentaba, así mismo se obtuvieron las gráficas correspondientes al comportamiento de los momentos para un número atómico fijo conforme aumentaba la distancia, con respecto al origen, a la que se colocaba el electrón uno. Cabe mencionar que en la mayoría de las gráficas hubo la necesidad de eliminar el dato correspondiente al momento del Litio, ya que este era, en la mayoría de los casos, mucho más grande, en magnitud, que el de los demás átomos, por lo que a la hora de graficar todos los datos se perdía todo el detalle en la estructura de los mismos debido a la escala tan grande que se tenía que utilizar en el eje de las abscisas, lo que ocasionaba que la diferencia entre los momentos de los diferentes átomos fuera completamente despreciable con respecto a la diferencia entre estos y el Litio.<sup>6</sup>

En cuanto a las gráficas obtenidas para un mismo valor de  $z$  cambiando el radio en el que se colocaba el electrón uno, se puede observar que los agujeros, en todos los casos, se van haciendo más anchos conforme la distancia a la que se encuentra éste aumenta, esto se puede explicar pensando que a medida que el electrón se va moviendo a distancias más grandes del núcleo va encontrando cada vez una menor cantidad de densidad electrónica a su alrededor, lo que lo hace al agujero ser más amplio.

Analizando las gráficas obtenidas para un valor fijo de  $r_1$  lo primero que salta a la vista es que existe una marcada tendencia en los momentos a volverse más pequeños, en valor absoluto, a medida que el número de electrones aumenta. Esta es una observación que podría parecer innecesaria, ya que ya se había mencionado en la parte anterior, pero un detalle que no se había mencionado anteriormente y que refuerza la necesidad de buscar una manera más cuantitativa de analizar los agujeros es que esta tendencia no es continua, si no que se observan ciertos brincos en donde los momentos parecen aumentar un poco de magnitud para seguir disminuyendo posteriormente. Lo más interesante de todo esto es precisamente el lugar donde suceden estos brincos, ya que coinciden en todos los casos, con el valor de  $z$  que corresponde al cambio de periodo. Este comportamiento primeramente nos podría hacer pensar en la estructura de capas, es decir, parece ser que la forma en la que se comportan los agujeros de intercambio esta en cierta medida relacionada con esta estructura, ya que cada vez que se cierra una capa se observa una ligera "expansión" en el ancho del agujero. Esto nos hace pensar en el agujero de intercambio como una propiedad periódica, lo que también nos lleva a la tentación de hacer química con él.

---

<sup>6</sup> Ver ejemplos en los Anexos C y D

## CAPÍTULO 5

### Algunos Sistemas más Complicados (Moléculas)

El quehacer de la química está especializado fuertemente al estudio de las moléculas, desde la forma en la que éstas se comportan e interaccionan entre sí, así como sus características estructurales, etc. En esta tesis se estudiaron los agujeros de correlación en algunas moléculas sencillas, colocando el electrón uno en diferentes posiciones de interés, como por ejemplo: a lo largo de los enlaces o en medio de dos átomos no enlazados entre sí.

Primeramente se realizó un estudio consistente en colocar al electrón uno en posiciones probablemente interesantes y correr el programa necesario para obtener las graficas de los agujeros correspondientes.<sup>7</sup> Las coordenadas de las moléculas utilizadas fueron las siguientes.

molécula	átomo	X	Y	Z
Oxígeno O <sub>2</sub>	O1	0.00	0.00	0.00
	O2	0.00	1.21	0.00
Nitrógeno N <sub>2</sub>	N1	0.00	0.00	0.00
	N2	0.00	1.11	0.00
Monóxido de carbono CO	C	0.00	-0.04	0.00
	O	0.00	1.25	0.00
Dióxido de carbono CO <sub>2</sub>	C	0.00	0.00	0.00
	O1	0.00	1.31	0.00
	O2	0.00	-1.31	0.00
Agua H <sub>2</sub> O	O	0.00	-0.02	0.03
	H1	0.00	-0.02	-0.02
	H2	0.00	-0.23	-0.94
Amoníaco NH <sub>3</sub>	N	0.06	-0.02	-0.09
	H1	-0.09	0.89	0.38
	H2	0.95	-0.34	0.34
	H3	-0.63	-0.63	0.38
Metano	C	0.00	0.00	0.00
	H1	0.00	1.09	0.00

<sup>7</sup> Ver ejemplos en el Anexo E

	H2	0.00	-0.36	1.03
	H3	0.89	-0.36	-0.51
	H4	-0.89	-0.37	-0.51
	C	0.00	0.00	0.00
CH <sub>3</sub> Cl	H1	0.00	1.09	0.00
	H2	0.00	-0.36	1.03
	H3	0.89	-0.36	-0.51
	Cl	-1.46	-0.59	-0.84
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C	0.00	-0.02	-0.02
	H1	0.00	1.08	-0.01
	H2	0.00	-0.57	1.71
	Cl1	1.48	-0.57	-0.85
CHCl <sub>3</sub>	C12	-1.48	-0.57	-0.85
	C	0.00	-0.04	0.00
	H	0.00	1.06	0.00
	Cl1	0.00	-0.57	1.71
CCl <sub>4</sub>	Cl2	1.48	-0.57	-0.85
	Cl3	-1.48	-0.57	-0.85
	C	0.00	0.00	0.00
	Cl1	0.00	1.80	0.00
Etano C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Cl2	0.00	-0.60	1.70
	Cl3	1.47	-0.60	-0.85
	Cl4	-1.47	-0.60	-0.85
	C1	0.00	0.00	0.00
	C2	0.00	1.54	0.00
	H1	0.00	-0.40	1.09
Benceno C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H2	0.88	-0.40	-0.50
	H3	-0.88	-0.40	-0.50
	H4	0.00	1.94	1.01
	H5	0.88	1.94	-0.50
	H6	-0.88	1.94	-0.50
	C1	0.00	0.00	0.00
Benceno C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C2	0.00	1.211	0.69
	C3	0.00	1.211	-0.69
	C4	0.00	0.00	-1.39
	C5	0.00	-1.211	-0.69
	C6	0.00	0.00	0.69
	H1	0.00	2.15	2.48
	H2	0.00	2.15	-1.24
	H3	0.00	0.00	-1.24
	H4	0.00	-2.15	-2.48
	H5	0.00	-2.15	-1.24
	H6	0.00	-1.211	1.24

A continuación se presenta una tabla resumiendo las posiciones del electrón uno y los planos que se trabajaron para cada una de las moléculas escogidas.

Molécula	Posición $r_i$			Descripción de la posición	Planos graficados
	x	Y	Z		
Oxígeno $O_2$  O=O	0.0	0.607	0.0	Sobre el enlace	xy xz
	0.607	0.607	0.0	Perpendicular al enlace	xy xy
	0.0	0.0	0.607	Perpendicular a un O	xy yz
Nitrógeno $N_2$  N=N	0.0	0.571	0.0	Sobre el enlace	xy xz
	0.571	0.571	0.0	Perpendicular al enlace	xy yz
	0.0	0.0	0.571	Perpendicular a un N	xy yz
Monóxido de Carbono $CO$  C=O	0.0	0.647	0.0	Sobre el enlace	xy xz
	0.647	0.647	0.0	Perpendicular al enlace	xy yz
Dióxido de Carbono $CO_2$  O=C=O	0.0	0.654	0.0	Sobre el enlace	xz xz
	0.654	0.654	0.0	Perpendicular al enlace	xy yz
	0.0	1.3087	0.654	Sobre el Carbono	xy yz xz
Agua $H_2O$  H—O—H	0.0	0.471	0.0	En el enlace O-H	yz
	0.369	0.0	0.0	En el plano entre dos H	yz
Amoniaco $NH_3$	-0.0135	0.434	0.144	En el enlace N-H	xy yz xz
	0.428	0.276	0.362	En el plano entre dos H	xy yz xz

	0.0	0.0	-0.5	Entre el C y el par no enlazado	xy yz xz
	-0.044	0.448	0.191	En el plano entre el H y el par no enlazado	xy yz xz
Metano <chem>CH4</chem> 	0.0	0.545	0.0	En el enlace C-H	xy yz xz
	0.445	-0.364	0.257	En el plano entre dos H	xy yz xz
Clorometano <chem>CH3Cl</chem> 	-0.002	0.544	-0.001	En el enlace C-H	xy yz xz
	-0.735	-0.301	-0.424	En el enlace C-Cl	xy yz xz
	0.449	-0.362	0.259	En el plano entre dos H	xy yz xz
	-0.283	-0.480	-0.678	En el plano entre H y Cl	xy yz xz
Diclorometano <chem>CH2Cl2</chem> 	0.0	0.533	-0.017	En el enlace C-H	xy yz xz
	0.748	-0.299	-0.422	En el enlace C-Cl	xy yz xz
	0.0	0.356	0.099	En el plano entre dos H	xy yz xz
	0.747	-0.476	0.099	En el plano entre H y Cl	xy yz xz
	0.0	-0.582	-0.821	En el plano entre dos Cl	xy yz xz
Triclorometano <chem>CHCl3</chem>	0.0	0.513	0.0	En el enlace C-H	xy yz xz
	0.0	-0.308	0.856	En el enlace C-Cl	xy yz xz

	0.0	0.245	0.856	En el plano entre H y Cl	xy yz xz
	0.0	-0.576	-0.856	En el plano entre dos Cl	xy yz xz
Tetraclorometano $\text{CCl}_4$ 	0.0	0.903	0.0	En el enlace C-Cl	xy yz xz
	0.0	0.602	0.851	En el plano entre dos Cl	xy yz xz
Etano $\text{C}_2\text{H}_6$ 	0.0	0.77	0.0	En el enlace C-C	xy xz
	0.0	0.205	0.507	En el enlace C-H	xy xz
	0.0	-0.405	-0.507	Entre dos H del mismo C	xy xz
	0.0	0.77	1.015	Entre dos H de C vecinos	xy xz
Benceno $\text{C}_6\text{H}_6$ 	0.0	0.8055	1.049	En el enlace C-C	xy yz
	0.0	0.0	1.943	En el enlace C-H	xy yz
	0.5	0.0	1.943	Perpendicular al enlace C-C	xy yz
	0.5	0.8055	1.049	Perpendicular al enlace C-H	xy yz
	0.0	0.0	0.0	Centro del anillo	xy yz
	0.5	0.0	0.0	Perpendicular al centro del anillo	xy yz
	0.5	0.0	0.0	Perpendicular al centro del anillo	xy yz

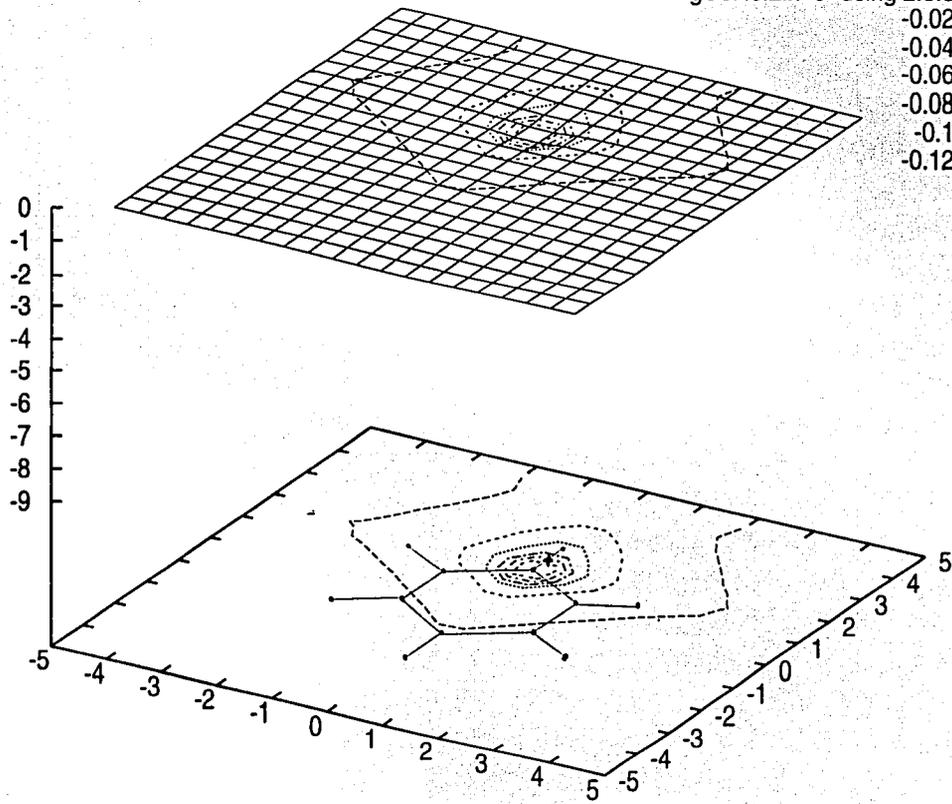
	0.0	1.711	0.0	Fuera del anillo, en el plano entre dos H	xy yz
--	-----	-------	-----	---	-------

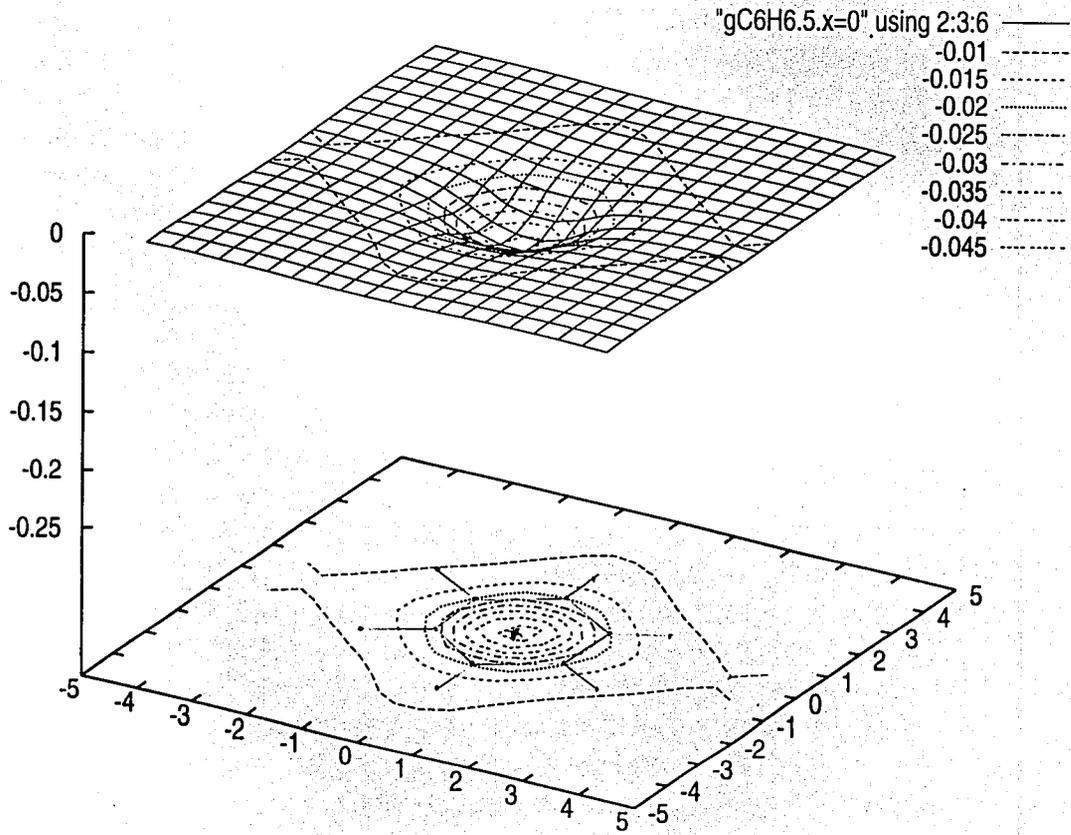
Si se observa con atención se puede ver que en la mayoría de los casos se tienen hasta tres gráficas correspondientes a la misma posición del electrón en la molécula, esto se debe a que, como ya mencionamos, las moléculas son entidades mucho más complejas que los átomos, por lo que resulta interesante ver no sólo uno de los ejes, si no todos ellos, sin embargo, por la limitación que tenemos de sólo poder visualizar tres dimensiones fue necesario hacer en algunos casos hasta tres gráficas, en las que se representa el valor del agujero contra un par de ejes. Las unidades empleadas en estas gráficas son las mismas que para las de los átomos, es decir, unidades de densidad electrónica para el agujero y unidades de angstroms para los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ . En algunos casos, donde la simetría lo permitía, se omitieron algunas de las gráficas. En este trabajo no se analizará en detalle y por separado cada una de estas gráficas debido a la gran cantidad de éstas que se generaron, sin embargo se incluyeron todas ellas al final de esta tesis a modo de apéndice con el fin de que, si el lector lo desea, pueda analizarlas más detenidamente.

En la siguiente página se incluyen tres de las gráficas obtenidas para el Benceno,  $gC6H6.2.x=0$ ,  $gC6H6.5.x=0$  y  $gC6H6.7.x=0$ , a modo de ejemplo para enfatizar los aspectos en los cuales se basaron las conclusiones que después se presentarán. Para analizar las gráficas hay que tener claro en primer lugar que el efecto matemático del agujero de intercambio es el de retirar una carga de la distribución, por lo que éste será siempre más delgado y por lo tanto más profundo en aquellos lugares donde la densidad electrónica sea mayor. Algunos de los aspectos que se utilizarán como fuente de información y puntos de comparación son los siguientes, en primer lugar el tamaño y forma del agujero, así como su colocación espacial con respecto al tipo de átomos involucrados, también se analizará la forma que toma con relación a la simetría propia del sistema y con respecto a los diferentes planos cartesianos buscando diferencias entre sistemas simétricos y asimétricos. Por ejemplo, en las gráficas que seleccionamos del benceno, la molécula se encuentra contenida en el plano  $yz$ . Por lo tanto, para el caso  $gC6H6.7.x=0$ , el nombre nos da la siguiente información: la  $g$  no es mas que una notación que se empleó para distinguir a los archivos y que significa simplemente que se trata de una gráfica,  $C6H6$  corresponde a la formula molecular del benceno, el 7 indica que esta gráfica corresponde al ejercicio número siete que corresponde, según la tabla que se anexó anteriormente, al ejercicio con el electrón uno colocado a un lado del anillo entre dos de los Hidrógenos y, finalmente el término  $x=0$  indica que la gráfica

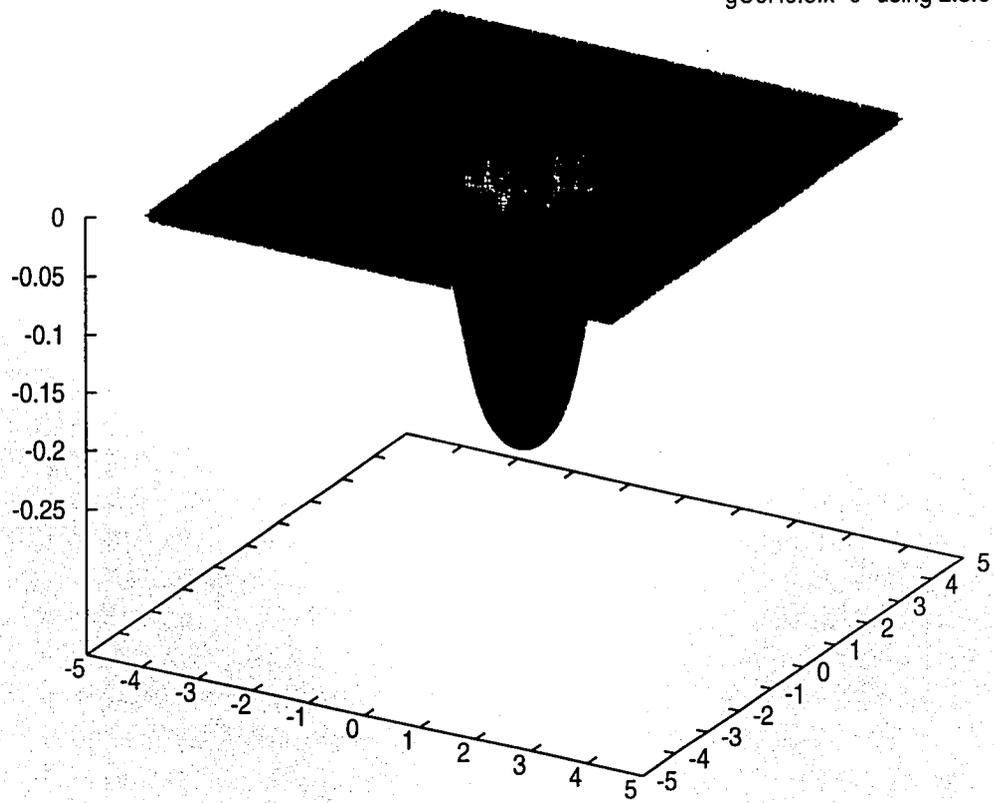
"gC6H6.2.x=0" using 2:3:6

- 0
- - - - -0.02
- · · · ·-0.04
- · · · ·-0.06
- · · · ·-0.08
- - - - -0.1
- - - - -0.12



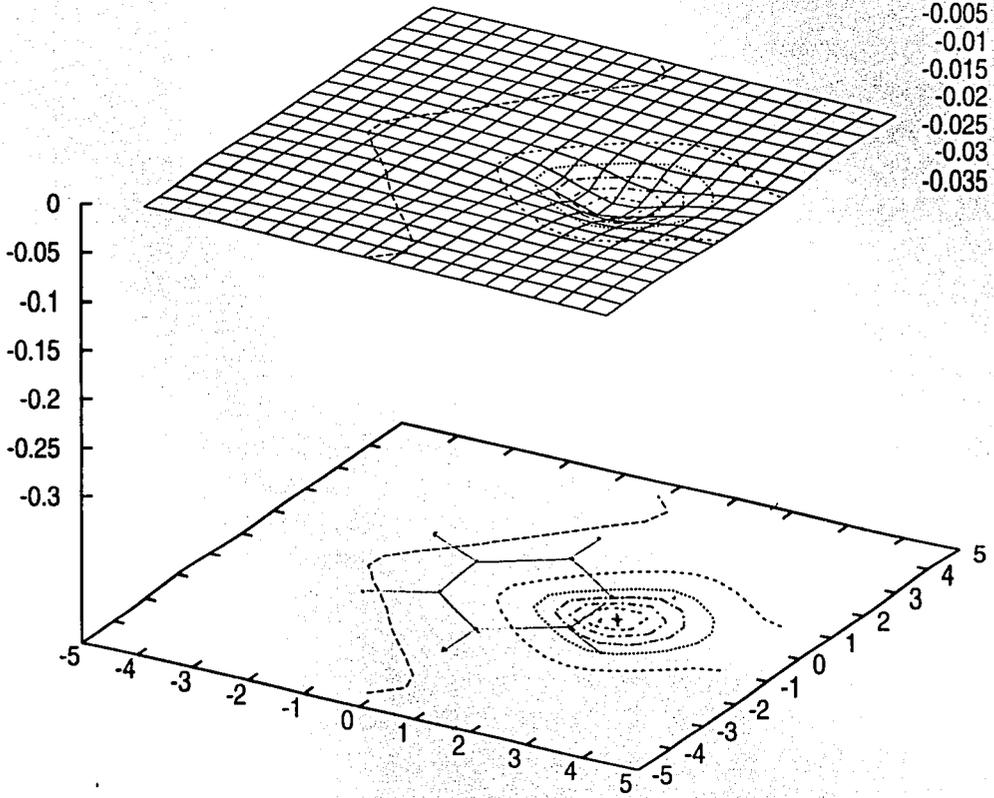


"gC6H6.5.x=0" using 2:3:6 +



"gC6H6.7.x=0" using 2:3:6

- 0 ———
- 0.005 - - - - -
- 0.01 ·····
- 0.015 - ·····
- 0.02 - - - - -
- 0.025 - - - - -
- 0.03 - - - - -
- 0.035 - ·····



que se tiene corresponde a la representación del plano  $yz$ , es decir, la gráfica se dibujó utilizando todos los casos para los cuales  $x$  era igual a cero. De igual manera puede interpretarse el nombre de las otras dos gráficas presentadas como pertenecientes a los ejemplos del benceno en la proyección  $yz$  y para los casos en los que el electrón se encontraba colocado en medio del anillo (ejercicio 5) y dentro de un enlace carbono-hidrógeno (ejercicio 2). En estas gráficas se puede observar como el agujero generado es más ancho en el caso en el que el electrón se encuentra en medio del anillo, después en el que se encuentra en medio de los dos Hidrógenos y finalmente es más delgado cuando el electrón se encuentra dentro del enlace C-H. Además se puede observar como la colocación del agujero cambia, siendo que en el caso 2 el agujero está colocado casi encima del átomo de carbono, mientras que en los casos 5 y 7 se encuentra centrado sobre el electrón uno. También algo que es posible apreciar en todos estos casos es como la forma del agujero parece conservar la simetría del sistema, al menos la local.

El análisis de todas estas gráficas no fue sencillo, sin embargo hay varias conclusiones que resultan importantes y parecen consistentes en el comportamiento de la mayoría de los agujeros.

Una de las conclusiones a las que se puede llegar por medio de un análisis sencillo de las gráficas es que parece ser, nuevamente, que el tamaño y forma del agujero están en gran medida definidos por la cantidad de densidad electrónica presente en los alrededores. Comparando entre las diferentes gráficas se puede observar que el ancho, y por lo tanto la profundidad, del agujero varían conforme la cantidad de densidad electrónica disponible en el área es mayor o menor, al igual que con los átomos aislados. Por ejemplo si se observan las gráficas de las moléculas de  $N_2$  y  $O_2$ , en el caso donde el electrón se encuentra sobre el eje internuclear se puede observar que el agujero correspondiente al  $N_2$  es notablemente más delgado y profundo que el del  $O_2$ , lo cual puede ser explicado sencillamente por el hecho de que en la molécula de nitrógeno se tiene un triple enlace, mientras que en la de Oxígeno se tiene sólo uno doble, por lo que la cantidad de densidad electrónica presente en el enlace del  $N_2$  es mayor que en el  $O_2$ , haciendo que el agujero necesite expandirse menos, en el caso del Nitrógeno, para remover la carga. Así mismo se puede observar que comparando, para una misma molécula, por ejemplo en el caso de los Clorometanos o en el Benceno, se puede ver una marcada diferencia entre el tamaño del agujero generado cuando el electrón se encuentra sobre el enlace que cuando se encuentra en el plano formado por dos enlaces vecinos, siendo el agujero notablemente más ancho en este último caso debido a la menor cantidad de carga contenida en estas regiones comparadas con las regiones de enlace.

De la misma manera que se observa una marcada tendencia en el comportamiento de los agujeros en cuanto a su tamaño con respecto a la cantidad de densidad electrónica presente, también se observa un segundo fenómeno relacionado a esto. Este comportamiento tiene que ver con la forma en la que se comporta la posición del agujero, el punto sobre el cual se encuentra

centrado. En cuanto a este aspecto se puede observar de una forma más o menos clara en las gráficas que el agujero de intercambio tiende a centrarse cerca del lugar con mayor carga disponible. Al encontrarse el agujero sobre un enlace electrónico, en el caso de que los dos átomos sean iguales el agujero se colocará en medio de ambos sin preferir acercarse a ninguno de los dos, sin embargo, si los átomos involucrados en el enlace son diferentes, el agujero tenderá a centrarse más cerca de aquel con mayor densidad electrónica. Este efecto se ve reflejado de manera dramática cuando uno de los átomos involucrados en el enlace es Hidrógeno, véase por ejemplo el caso del agua, amoníaco,  $\text{CH}_4$ , etc.; el agujero se centra en todos los casos por completo sobre el otro átomo. El mismo efecto se observa, aunque de mucho menor magnitud en el caso de los enlaces C-Cl, ver los clorometanos, y aún en mucho menor medida en los enlaces C-O. Esto por una parte comprueba la teoría de que el agujero se coloca siguiendo el lugar, en este caso átomo, con mayor densidad electrónica, sin embargo se aprecia algo más. El hecho de que el agujero se corra por completo al átomo de carbono cuando se tiene un enlace C-H de alguna manera nos parece lógico, dado que el Hidrógeno sólo posee un electrón, que además está siendo ocupado para el enlace, mientras que el Carbono tiene 6 electrones, la diferencia es 1:6, sin embargo al analizar el enlace C-Cl vimos que el agujero si se encontraba un poco corrido hacia el Cloro pero sólo ligeramente a pesar de que la diferencia en número de electrones de los dos átomos es también marcada, y más aún, al analizar el caso C-O se observa un desplazamiento pequeño. Todas estas observaciones nos sugieren nuevamente un comportamiento del agujero fuertemente influenciado por la estructura de capas, ya que parece ser que sólo los electrones más externos, es decir los de valencia, son los que imponen las diferencias en el desplazamiento del centro del agujero. Este mismo efecto se puede apreciar no sólo cuando el electrón se fija sobre algún enlace, como en todos los casos analizados anteriormente, si no que también se observa en los casos donde el electrón se colocó entre dos enlaces observándose un comportamiento similar pero menos marcado, por ejemplo se puede ver en los ejemplos de los clorometanos que en los casos donde se colocaba el electrón entre el enlace C-H y el C-Cl se observa el centro del agujero desplazado hacia el Cloro, sin embargo no completamente como si sucedía con los ejemplos donde el electrón se encontraba sobre el enlace. Debido al tipo de comportamiento observado, que es similar al encontrado en el caso de los átomos, podría existir la posibilidad de utilizar estos agujeros para cuantificar la electronegatividad dentro de un enlace. El agujero de intercambio se inclina hacia donde hay más densidad, por las estructuras de capas se podría medir que tanto se desvía este del centro del enlace, pudiendo relacionar esto con la forma en que los átomos atraen más hacia sí los electrones dentro de un enlace.

El tercer aspecto que resulta interesante de analizar en estas gráficas es el relacionado con la simetría en la forma del agujero. Como se puede ver en las gráficas que se incluyeron en el anexo E, la forma que presentan los agujeros es muy diversa, yendo desde círculos casi perfectos y elipses hasta figuras irregulares. Sin embargo en todas ellas se observa algo común, y esto es

que en todas se alcanza a apreciar al menos de forma sencilla una relación con la densidad de la molécula. Por ejemplo, en el caso del benceno se puede apreciar claramente como la forma del agujero depende de la posición en donde éste se encuentra colocado y con respecto a la simetría de la molécula. En estos ejemplos podemos ver que, en el caso para el que se obtuvo el agujero en el centro del anillo, la forma que este tiene es prácticamente hexagonal, tal vez esto no sea tan fácilmente visible en las gráficas incluidas ya que fueron reducidas, además de que se les tuvo que aumentar el número de niveles para la gráfica de contornos para hacer más notoria la profundidad, con lo que la forma en sí se perdió un poco. Sin embargo sí se alcanza a ver la notoria diferencia con el caso en el que se generó el agujero manteniendo el electrón uno fuera del anillo en el plano entre los dos hidrógenos, en este caso se alcanza a observar cómo la forma del agujero del lado más cercano al anillo conserva la simetría de ese lugar, siendo que de ese lado se encuentra muy bien definido, mientras que del otro se expande enormemente debido a la disminución de densidad electrónica existente.

En general se puede ver que esto se cumple, otro ejemplo en el que se observa claramente la influencia de la simetría en la forma del agujero es en el caso del etano, donde se alcanza a ver de forma muy clara la influencia de la simetría sobre éste, en especial en el ejercicio donde se obtuvo el agujero con el electrón uno fijo en el enlace entre los dos átomos de Carbono. Además si se analizan varios ejemplos se puede llegar a la conclusión de que los átomos de Hidrógeno no modifican mucho la forma que tiene el agujero. El hecho de que el agujero de intercambio esté relacionado con la simetría del sistema parece ser una consecuencia bastante lógica, ya que si recordamos, la definición del agujero de intercambio proviene de utilizar las matrices de densidad para ese sistema, por lo que resulta hasta cierto punto lógico pensar este deba reflejar al menos hasta cierto punto la simetría de la misma distribución, lo que también explicaría el por qué los átomos de Hidrógeno no cambian de manera significativa la forma de estos.

Sin embargo aún nos queda la pregunta, ¿El agujero de intercambio está relacionado con la simetría total de la molécula o sólo con la local? Para resolver esta pregunta es necesario comparar sistemas semejantes donde el cambio de la simetría sea notorio, por ejemplo podemos analizar al caso de los clorometanos. Si comparamos en estos ejemplos el mismo tipo de ejercicio, es decir los casos donde el electrón uno se encontraba colocado en la misma posición, podemos ver que en todos ellos la forma parece ser la misma, es decir en algunos casos sí se ve una disminución en el radio del agujero conforme disminuye el número de átomos de cloro en la molécula, pero en general la forma de todos ellos es prácticamente idéntica. Es decir, al parecer la forma del agujero de intercambio podría estar determinada por la simetría local y no por la total.

---

El segundo estudio que se realizó fue el de los momentos de las moléculas similar al realizado para los átomos, sólo que más sencillo: se colocó el electrón uno, para todos los casos en la posición (0,0,0.1) y se corrió el programa necesario para encontrar los diez primeros momentos, sin embargo no se corrieron mas posiciones o más moléculas por falta de tiempo debido a que este programa tarda, en algunas ocasiones, hasta días en correr. Algunos de los datos obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

Tabla de momentos de moléculas

Molécula	r1	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10
Oxígeno	0.1	-0.9959	-0.275	-0.1245	-0.1234	-0.2023	-0.4076	-0.9331	-2.217	-5.5967	-14.593	-39.4386
Nitrógeno	0.1	-0.9914	-0.2448	-0.1098	-0.1266	-0.2353	-0.5088	-1.2171	-3.1043	-8.1414	-22.3745	-64.8082
Monóxido de carbono	0.1	-1.0035	-0.2748	-0.1274	-0.1473	-0.2873	-0.6749	-1.792	-4.8706	-13.882	-40.24	-123.894
Dióxido de carbono	0.1	-0.9988	-0.2541	-0.1061	-0.113	-0.2427	-0.6002	-0.16365	-4.7126	-14.3176	-44.686	-145.192
Amoniaco	0.1	-1.0088	-0.2806	-0.1234	-0.1212	-0.1896	-0.3824	-0.8251	-1.9189	-4.6391	-11.5689	-30.044
Metano	0.1	-1.007	-0.1701	-0.1501	-0.1358	-0.2256	-0.5497	-0.9812	-2.7421	-7.2846	-25.655	-78.214
Clorometano	0.1	-0.9676	-0.2069	-0.1241	-0.3311	-0.745	-2.6262	-10.8235	-40.1486	-165.789	-699.827	-2995.6
Diclorometano	0.1	-1.073	-0.2187	-0.09943	-0.23865	-0.6165	-2.10818	-7.7961	-26.6585	-116.961	-493.121	-2102.01
Triclorometano	0.1	-1.0058	-0.30478	-0.1828	-0.2438	-0.4571	-1.3411	-5.4862	-19.6588	-72.4786	-248.398	-1181.66
Etano	0.1	-0.9847	-0.2661	-0.1359	-0.1438	-0.2516	-0.5526	-1.3376	-3.4567	-9.5213	-27.689	-84.128
Benceno	0.1	-1.0604	-1.8977	-2.7902	-4.9037	-10.636	-27.516	-85.8218	-303.1	-1168.1	-4762.3	-20149.7

---

A pesar de no haberse obtenido un gran número de resultados por medio de este análisis, lo primero que se puede observar es, por ejemplo para la serie de Clorometanos, a pesar de que, como ya se había mencionado al analizar las gráficas obtenidas para esta serie no se veía gran diferencia entre los agujeros generados para cada una de las moléculas en un caso determinado, vemos que los datos obtenidos por medio de los momentos sí presentan claras diferencias. Es decir, los momentos no sólo hacen posible, sino que magnifican todas aquellas diferencias que por otros medios escapan de nuestra vista. Las diferencias entre los Clorometanos nos sugieren que el agujero de intercambio tal vez sí esté influenciado ya sea por la simetría total de la molécula, o bien por el "ambiente" químico que lo rodea. En lo personal creo que no se cuentan con suficientes datos para sacar conclusiones, pero al menos sí es posible notar que aunque los agujeros entre los Clorometanos son en efecto muy parecidos, las diferencias existen aunque el origen de éstas no sea muy claro. A pesar de que el analizar esas diferencias está fuera de los objetivos de esta tesis, el hecho de que existan fortalecen y apoyan la sugerencia de que estos momentos pueden ser utilizados con buenos resultados tanto en la parametrización como en el análisis y aplicaciones en teorías químicas de los agujeros.

## CAPÍTULO 6

### ¿Podemos Interpretarlos?

Como ya habíamos mencionado en los capítulos anteriores, los agujeros de intercambio parecen tener un comportamiento periódico, obedeciendo la estructura de capas. Este tipo de comportamiento es muy tentador ya que, como hemos dicho, nos sugiere una interpretación Química.

#### 6.1 Átomos y Moléculas.

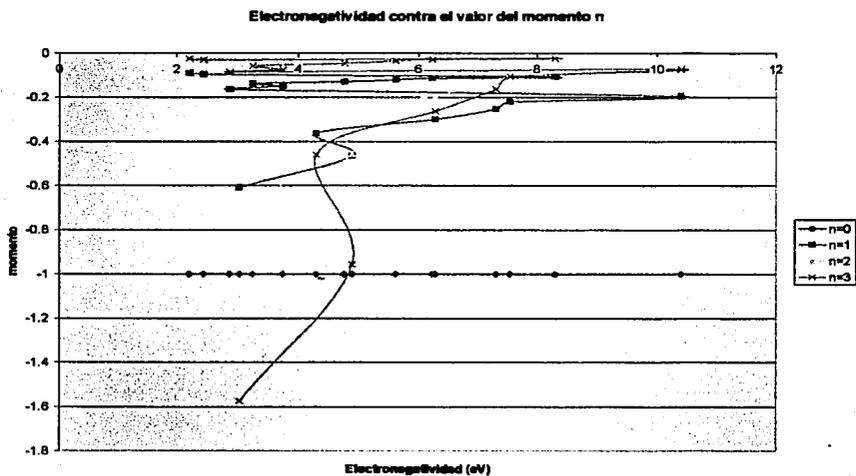
Debido al tipo de comportamiento observado, podría existir la posibilidad de utilizar estos agujeros para cuantificar la electronegatividad entre dos átomos. El agujero de intercambio se inclina hacia donde hay más densidad, por las estructuras de capas se podría medir qué tanto se desvía éste del centro del enlace, pudiendo relacionar esto con la forma en que los átomos atraen más hacia sí los electrones dentro de un enlace. Una manera sencilla de estudiar este comportamiento es obteniendo las gráficas de desplazamiento relativo del centro del agujero contra la diferencia de carga electrónica total y carga electrónica de la capa de valencia, con lo que en principio podría intentarse buscar algún tipo de comportamiento periódico. Desgraciadamente, como ya se mencionó anteriormente no fue posible obtener todos los resultados que me hubiera gustado para el caso de las moléculas debido a la falta de tiempo. Se intentó realizar el estudio antes descrito para el caso de las moléculas, sin embargo no fue posible obtener datos útiles ya que las gráficas no permiten ver diferencias pequeñas ni hacer mediciones precisas. A pesar de esto se podría pensar que se alcanza a ver una tendencia, al menos a simple vista parece ser que el agujero se acerca por lo general al átomo con mayor electronegatividad, sin embargo, considero que no se tienen suficientes casos de enlaces heteronucleares diferentes como para obtener conclusiones muy precisas. A pesar de esto, este intento al menos sirve como ejemplo de la clase de relaciones que se pueden buscar con los agujeros, por lógica, estas diferencias serían más

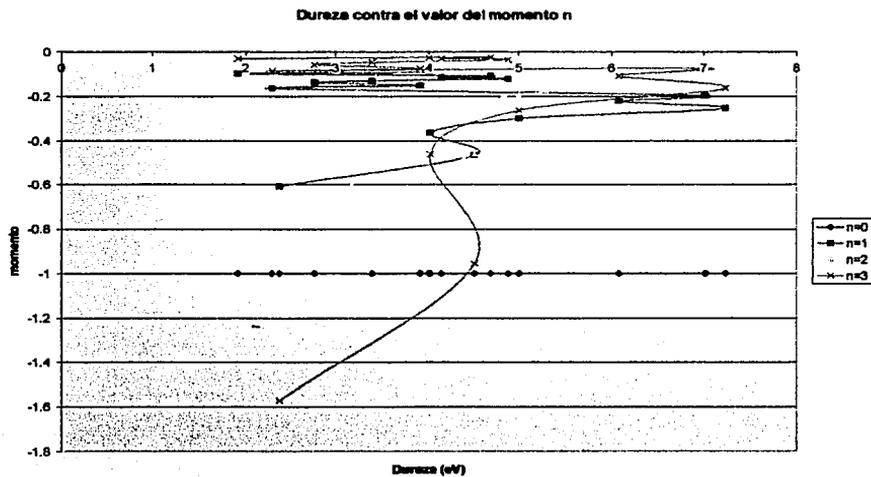
fácilmente visibles con la ayuda de los momentos, sin embargo no se tienen resultados suficientes y dentro de ellos no se cuenta con casos obtenidos en posiciones útiles por lo que este análisis no es posible, al menos con los resultados obtenidos con este trabajo.

El caso de los átomos es diferente, para ellos si se obtuvieron resultados suficientes como para intentar hacer un análisis acerca de la relación del agujero con la electronegatividad y la dureza. Estos estudios se realizaron utilizando los momentos y no las gráficas, porque como ya mencionamos es muy difícil hacer mediciones precisas utilizándolas. Para esto se estudió la relación entre los diferentes momentos comparados con la electronegatividad y dureza y blandura reportadas para cada átomo.

Atomo	z	Electronegatividad (eV)	Dureza. (eV)
Li	3	3.01	2.39
Be	4	4.9	4.5
B	5	4.29	4.01
C	6	6.27	5
N	7	7.3	7.23
O	8	7.54	6.08
F	9	10.41	7.01
Ne	10	—	—
Na	11	2.85	2.3
Mg	12	3.75	3.9
Al	13	3.23	2.77
Si	14	4.77	3.38
P	15	5.62	4.88
S	16	6.22	4.14
Cl	17	8.3	4.68
Ar	18	—	—
K	19	2.42	1.92
Ca	20	2.2	4

Para el análisis se dibujaron las gráficas electronegatividad contra los primeros cuatro momentos y dureza contra esos mismos momentos. Debido a que para los dos tipos de gráficas ambos ejes tienen un comportamiento periódico, se esperaba poder observar algún tipo de tendencia en la gráfica, algunos de los resultados obtenidos se incluyen a continuación.





---

Al ver las gráficas no parece haber ninguna tendencia clara, al menos ninguna sencilla, sin embargo se puede ver que la gráfica presenta una forma con saltos, los cuales ocurren justo en los cambios de período. Considero sin embargo que no es posible obtener ninguna conclusión concreta ya que la relación que pudiera existir no parece ser tan directa.

## 6.2 El caso del $N_2$ y el CO.

Como sabemos, especies isoelectrónicas suelen tener algunas características similares, tales como la estructura, sin embargo, esto no necesariamente se ve reflejado en el comportamiento químico. Tal es el caso del  $N_2$  y el CO, ambos tienen un total de 14 electrones y una estructura lineal. Ambos tienen un triple enlace, sin embargo sabemos que la distribución electrónica no es igual. En el caso del Nitrógeno molecular, los electrones en el enlace están simétricamente distribuidos con respecto al punto medio del enlace, esto es debido a que los dos átomos que participan en este son iguales y por lo tanto los electrones no tienen ninguna predilección por alguno en especial. En el caso del CO, sabemos que el Carbono es menos electronegativo que el Oxígeno, por lo tanto la densidad electrónica se encuentra desplazada hacia éste, sin embargo se sabe también que esta molécula reacciona por el lado del Carbono, debido a que cerca de éste los electrones están más disponibles. Esto resulta interesante ya que tenemos dos sistemas semejantes con distribuciones electrónicas y por lo tanto, comportamiento químico, muy diferente. Como sabemos el Nitrógeno molecular es prácticamente inerte, el triple enlace que posee es muy difícil de romper, mientras que el Carbonilo es una molécula que fácilmente forma compuestos de tipo organometálico, actuando como aceptor  $\pi$ . Como sabemos, las características del agujero están relacionadas con la distribución de la densidad electrónica, por lo que los agujeros de estos dos sistemas deben ser diferentes. Si analizamos las gráficas obtenidas para los dos casos<sup>8</sup> podemos observar que los agujeros obtenidos para el Nitrógeno son mucho más delgados que para el caso del CO, además de esto también es posible notar que el centro del agujero se encuentra desplazado hacia el Oxígeno. Estas dos observaciones están en concordancia con lo hasta ahora expuesto, ya que es notorio que los agujeros obtenidos son diferentes. El hecho de que el centro del agujero se encuentre desplazado hacia el lado del oxígeno, en el caso donde se colocó el electrón en el punto medio entre los dos átomos, no nos llama la atención, es simplemente es reflejo de la mayor electronegatividad del Oxígeno con respecto al Carbono.

El ancho del agujero que presenta cada una de las moléculas es muy diferente y tal vez podría ser interpretado pensando que el agujero es en sí un indicativo de qué tanta repulsión sienten los electrones en ese lugar, siendo que si es muy profundo, y por lo tanto delgado, la

---

<sup>8</sup> Ver el Anexo E

repulsión será mucha, mientras que en el caso contrario, los electrones no se estarán repeliendo tanto entre sí. Podríamos tratar de relacionar esto un poco más con la forma en la que estos sistemas se comportan de la siguiente manera, un sistema con un agujero profundo corresponde a una molécula con mucha repulsión en ese lugar, por lo que el aumentar el número de electrones en esa región sería difícil, mientras que en el caso contrario, podría ser más fácil. Esto indicaría que el Nitrógeno es un peor aceptor de electrones, mientras que el CO sería un poco mejor. Así mismo, el tamaño del agujero podría ser utilizado para determinar la dureza y blandura de una especie, ya que es indicativo de la cantidad de densidad electrónica presente, por lo que, en el caso que estamos analizando, parecería ser que el Nitrógeno tiene una mayor dureza que el CO.

La electronegatividad y la dureza de estas dos moléculas se resume en la siguiente tabla:

Molécula	Electronegatividad $\chi$ (eV)	Dureza $\eta$ (eV)
N <sub>2</sub>	6.70	8.9
CO	6.1	7.9

Como se puede ver en esta tabla la dureza del Nitrógeno es mayor que la del Carbonilo, en concordancia con lo predicho con nuestro argumento acerca de los agujeros, esto podría confirmar nuestra hipótesis, sin embargo, el valor de la electronegatividad presenta la tendencia contraria a lo que esperaríamos. A pesar de lo aquí expuesto tenemos que recordar que este es sólo un ejemplo, y que no podemos concluir nada sin antes obtener y analizar más casos.

En cuanto a la forma en la que el Carbonilo reacciona, no se puede llegar a ninguna conclusión extra con los datos obtenidos; creo que si se tuvieran las gráficas de los agujeros en diferentes posiciones al rededor de cada átomo podría verse la diferencia en el tamaño del mismo y relacionar con el hecho de que sabemos que en el Carbono los electrones están más accesibles para formar un nuevo enlace que en el Oxígeno.

En conclusión, a pesar de los intentos que se hicieron para poder obtener algún tipo de información extra de los agujeros, no fue posible encontrar una tendencia sencilla. Sin embargo esto no quita la posibilidad de que la relación exista, sin embargo parece ser menos directa de lo que nos gustaría. Cabe mencionar que dentro de los objetivos de este trabajo no se encontraba el de analizar y darles una explicación a los agujeros obtenidos, sin embargo se incluyó este capítulo a modo de sugerencia de cómo podrían ser analizados.

## CAPÍTULO 7

### Discusión de Resultados y Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo fue el de crear un algoritmo de cálculo capaz de generar, para cualquier sistema dado, el agujero de intercambio fijando uno de los electrones en alguna posición de interés. El programa obtenido en principio puede manejar cualquier tipo de molécula formada por átomos con un número de electrones entre uno y veinte. El único inconveniente es que, como se hizo notar en los resultados, para sistemas más grandes el tiempo que el programa requería era demasiado. El código generado funciona semiautomáticamente, siendo que sólo requiere saber el nombre del archivo de salida obtenido de GAMESS para generar todos los archivos temporales necesarios y hacer los cálculos, guardando los resultados en archivos específicos, en el directorio correspondiente, con el mismo nombre del archivo de GAMESS utilizado.

En este trabajo también se trató de expandir el código para hacerlo capaz de trabajar con átomos con electrones en orbitales d, sin embargo esto no pudo lograrse por completo debido a problemas en la forma de generar las combinaciones correctas a partir de los datos de salida de GAMESS por lo que se tuvo que abandonar la idea.

El tipo de integración que se tenía planeado para este trabajo, en la parte de moléculas, consistía en una integración por Monte Carlo basado en una distribución de tipo gaussiana, sin embargo esto no fue posible por la dificultad que encontramos al tener que corregir las regiones donde se traslapaban diferentes funciones provenientes de diferentes centros atómicos. Por lo mismo se decidió cambiar a una integración con una distribución uniforme, la cuál dio buen resultado aunque debido a todo el espacio de muestreo que se desperdicia es necesario ajustar el tamaño de la "caja" sobre la que se estaba integrando para obtener buenos resultados con un número de puntos razonable. Cabe mencionar que la forma tradicional de integrar funciones es por medio de mallas, sin embargo en esta tesis se trabajó con Monte Carlo a modo de experimento, ya

que a pesar de no ser el método más exacto, es potencialmente el método más práctico ya que puede hacer posible lo que para mallas es imposible, ya que el tiempo de cálculo necesario es mucho menor.

El segundo objetivo de esta tesis fue el de mostrar la forma que el agujero de intercambio tomaba en un conjunto de sistemas seleccionados. En cuanto a esto obtuvimos las siguientes conclusiones:

- La forma, o morfología del agujero de intercambio se encuentra fuertemente relacionada con la simetría, al menos local, del sistema.
- El tamaño del agujero de intercambio tiene un comportamiento periódico, aparentemente respetando la estructura de capas, siendo menos profundo y más ancho en lugares con baja densidad electrónica y más profundo y delgado en lugares con alta densidad electrónica.
- El agujero de intercambio representa la repulsión que sienten los electrones de un espín dado por los demás electrones del mismo espín. Teniendo un efecto matemático de retirar una carga, integrar a menos uno en el espacio en el que está definido, por lo que tiende a centrarse siempre más cerca de las regiones con una mayor cantidad de carga disponible, siendo más ancho en aquellos lugares donde la repulsión electrónica es menor.

El uso de momentos, a pesar de ser difícil de sistematizar promete ser una buena opción de análisis ya que en ellos se encuentran contenidas todas las diferencias y toda la información acerca de cualquier agujero generado. Siendo que nos proporcionan una forma más precisa, sistemática y reproducible de comparar los resultados obtenidos, e incluso de utilizarlos en la predicción de agujeros de sistemas no calculados anteriormente. Con ellos es posible definir y describir las verdaderas formas que los agujeros poseen, encontrando detalles que las simples gráficas no son capaces de mostrar.

El hecho de que los momentos posean comportamientos regulares, con tendencias periódicas y en aparente concordancia con la estructura de capas nos lleva a pensar en una posible interpretación química del agujero de intercambio. Ya que al estar relacionado con la forma en la que se encuentran los electrones distribuidos en el espacio y reflejan la cantidad de estos presentes en un punto, es decir están relacionados con la densidad electrónica, parece sensato relacionarlos también con propiedades químicas. En esta tesis se habló por ejemplo la electronegatividad, ya que, como se vio, la colocación del centro del agujero y en general su forma, donde se hace más profundo; obtenidos de los datos del agujero calculado en diferentes puntos

---

sobre un enlace dado, son indicativos de regiones con alta densidad electrónica. Por lo que, en principio, estas relaciones deben servir como un medio alterno para cuantificar la electronegatividad de un átomo dentro de dicho enlace, ya que reflejan la forma en la que los electrones se encuentran repartidos dentro del mismo. El análisis más detallado de esto en moléculas, además de no ser objeto propio de esta tesis, tampoco fue posible debido a la limitada cantidad de enlaces heteronucleares diferentes que se tenían en los ejemplos propuestos. Para una verdadera investigación acerca de estas ideas sería necesario contar con un mayor número de casos, además de los datos experimentales para poder comparar los resultados obtenidos.

También en principio sería factible tratar de utilizar estos agujeros para relacionarlos con la polarizabilidad de una nube electrónica, ya que en principio una nube muy compacta y por lo tanto poco polarizable tendrá alta densidad electrónica y por lo tanto agujeros muy delgados y profundos, mientras que una nube difusa tenderá a presentar agujeros anchos y poco profundos, lo que además tal vez nos llevaría también a la tentación de analizar tendencias en la blandura y dureza de diferentes especies químicas.

Finalmente todo esto tal vez podría relacionarse con la reactividad de diferentes puntos en las moléculas, sin embargo esta es sólo una proposición hecha un poco a la ligera ya que para realmente poder garantizar que algo de esto sea cierto, o que el comportamiento obtenido sea verdaderamente representativo de fundamentos químicos, o para poder proponer la utilización de estos momentos de manera general para predecir el comportamiento de cualquier sistema, habría que iniciar una serie de trabajos sistemáticos en los que se incluyera un mucho mayor número de moléculas para poder comprobar o rechazar o incluso hasta ampliar estas ideas.

## CAPÍTULO 8

### Perspectivas

Como ya he mencionado con anterioridad, considero que esta tesis podría ser de gran utilidad para las personas que trabajan en química cuántica y sobretodo con Funcionales de la Densidad.

Por el tipo de cálculos que se corrieron, sólo fue posible trabajar con el agujero de intercambio, lo que inmediatamente sugiere que para futuros trabajos, sería muy interesante acoplar los resultados de éste código con los de otro que, por ejemplo, utilizando métodos de Monte Carlo, o bien utilizando funciones de onda con correlación implícita (con la utilización de coeficientes de Jastrow o algo similar) pudieran obtener los resultados correspondientes a los agujeros de correlación-intercambio, a partir de los cuales es posible despejar el valor de los agujeros de intercambio por medio de la ecuación:<sup>31</sup>

$$\rho_c(r_1, r_2) = \rho_w(r_1, r_2) - \rho_x(r_1, r_2)$$

El desarrollo de un código capaz de calcular los agujeros de correlación será de especial importancia para los sistemas aromáticos como el Benceno en los que se sabe que la corrección por la energía de correlación debe ser grande.

De igual manera, aún hay mucho por hacer en cuanto a agujeros de intercambio se refiere, ya que sería de gran utilidad ampliar, y optimizar el algoritmo ya existente para que sea capaz de manejar un mayor número de moléculas o hasta especies en estado sólido, además de corregir el código para poder manejar átomos con electrones *d* y *f*. Así mismo sería necesario, como se hizo notar en la sección de resultados, aumentar el número de moléculas analizadas para corroborar o ampliar las conclusiones obtenidas en este trabajo. En lo personal algunas de las moléculas que consideraría de gran importancia para futuros trabajos serían:

- Etanos y Bencenos sustituidos en diferentes posiciones con el propósito romper la simetría existente. Por ejemplo el Clorobenceno o Cloro Etano.
- Nuevas series de halometanos que permitan analizar más a fondo la forma resultante de los agujeros y su relación con la simetría. También resultaría interesante obtener los agujeros para otros metanos y halo metanos sustituidos con otros grupos químicos, ya que con esto se podría comparar los efectos del ambiente químico en el comportamiento de los mismos.
- Moléculas diatómicas sencillas como por ejemplo la serie HX y en general cualquier molécula diatómica para obtener la mayor cantidad de enlaces heteronucleares diferentes con el fin de poder analizar más a fondo la posibilidad de correlacionar el agujero de intercambio con la electronegatividad y la reactividad.

Así mismo resultaría de gran interés y de gran utilidad para trabajos posteriores el optimizar y ampliar el uso de los momentos para el análisis, por medio del desarrollo de algún método sencillo de obtener la parametrización del agujero por medio de ellos. Este trabajo en mi opinión implica un gran reto ya que, como se puede apreciar en los resultados obtenidos, la generación de datos a partir de estos cálculos es enorme sobre todo para las moléculas. Para obtener una parametrización útil de los agujeros es necesario pensar en una manera de condensar los datos obtenidos, colocando el electrón uno en prácticamente cualquier posición del espacio, y tratar de encontrar una generalización para obtener una representación más sencilla y tal vez hasta reducida, pero intentando no perder la información tridimensional, en especial para las moléculas. Para esto sería necesario encontrar una manera de muestrear inteligentemente todo el espacio, tal vez colocando al electrón uno en posiciones clave, sin embargo para conocer estas posiciones donde el efecto del agujero será de mayor importancia será necesario contar con todos los demás datos provenientes de los otros tipos de análisis propuestos en este trabajo, como el de la posición y principalmente el de la forma, ya que con un uso adecuado de la simetría se podría en principio reducir el espacio a muestrear en las moléculas. Esto es, si se comprobara que la forma del agujero depende únicamente de la simetría local, se podrían incluso generar una especie de "piezas de rompecabezas" para diferentes estructuras pequeñas a partir de las cuales sería posible generar las más grandes, o bien, si se llegara a la conclusión de que la simetría global es la que determina la forma del agujero, se podría en principio reducir todas las moléculas y sistemas a sus "celdas unitarias" y generar el resto mediante operaciones de simetría.

Como se he dicho a lo largo de todo este trabajo, considero que el uso y estudio de estos momentos es de gran importancia ya que, como he mencionado, ellos hacen posible distinguir las disimilitudes entre diferentes agujeros de una manera sencilla, ya que gráficas aparentemente

iguales muestran momentos diferentes. Además de que ofrecen una manera clara y cuantitativa, e incluso rápida de estudiar y predecir los agujeros para cualquier arreglo de átomos. Esto resulta de suma importancia en especial si se pretende obtener una interpretación química a partir de ellos.

El principal propósito de todos estos estudios es el de calcular la energía de intercambio, por lo que resulta lógico pensar que un paso a seguir a partir de este trabajo sería el de efectivamente tratar de calcular esta energía a partir de los datos producidos, calculando el agujero de intercambio en cada punto y de ahí calcular la energía de intercambio y comparar con los datos que se tienen reportados para los valores exactos que se tienen de esta energía.

Como se mencionó al inicio del presente trabajo, el objetivo de este tipo de cálculos es finalmente la de generar, en un futuro, algún tipo de ecuación o bien método por el cual generar, a partir de una construcción de átomos dada, el agujero de correlación e intercambio correspondiente para de ahí generar la energía  $E_{\text{ex}}$ , necesaria para realizar mejor los cálculos con Funcionales de la Densidad, por lo que en este sentido aún se requiere de una gran cantidad de trabajo para analizar y encontrar tendencias útiles dentro de éstos resultados que nos permitan alcanzar esta meta.

Aún queda mucho por recorrer pero cada paso es importante, no todas las puertas llevan siempre a grandes destinos pero cada una que se abre es un paso adelante y nos lleva a otras muchas más para escoger.

## Anexo A

Gráficas correspondientes a los agujeros de intercambio de los átomos con número atómico comprendido entre 3 y 20, fijando el electrón uno a una distancia de 0.001A.

Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones/Å<sup>3</sup>). El eje horizontal corresponde a las coordenadas espaciales en Å.

## Helio, Litio, Berilio, Boro, Carbono, Nitrogeno

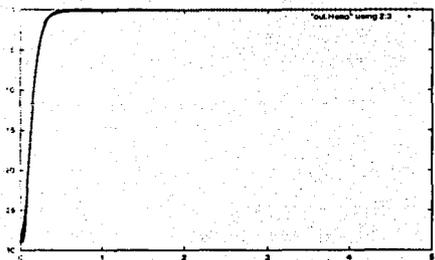


Figura 1. Helio

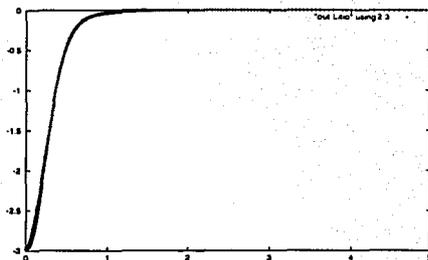


Figura 2. Litio

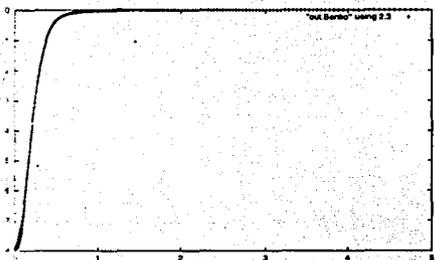


Figura 3. Berilio

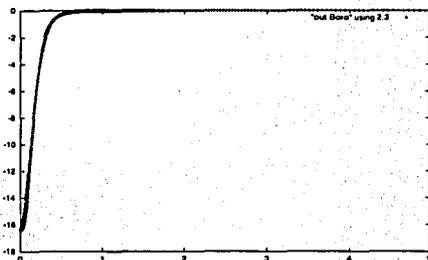


Figura 4. Boro

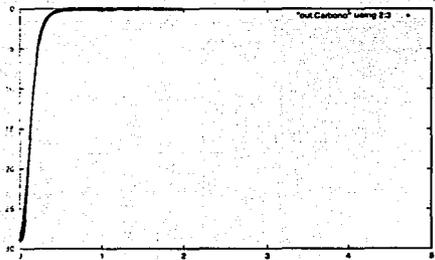


Figura 5. Carbono

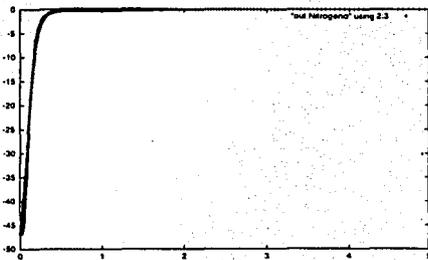


Figura 6. Nitrogeno

## Sodio, Magnesio, Aluminio, Silicio, Fósforo y Azufre

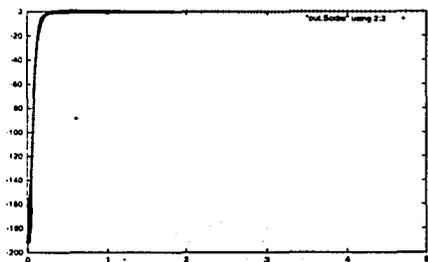


Figura 1. Sodio

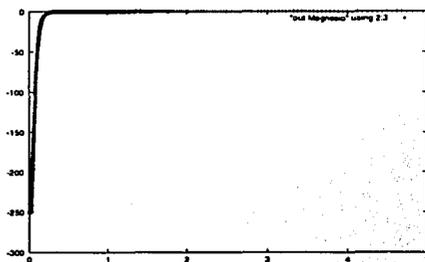


Figura 2. Magnesio

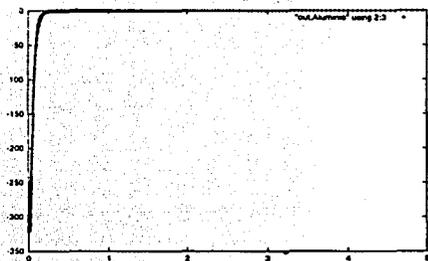


Figura 3. Aluminio

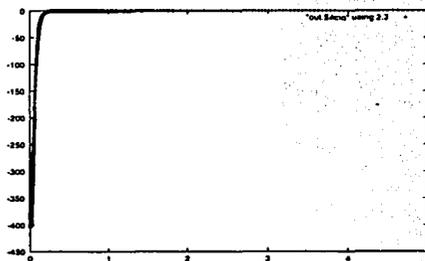


Figura 4. Silicio

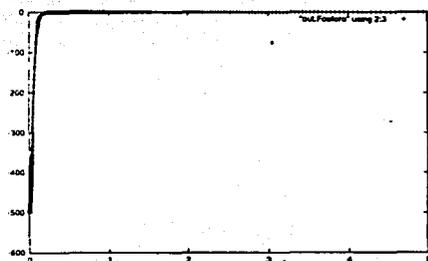


Figura 5. Fósforo

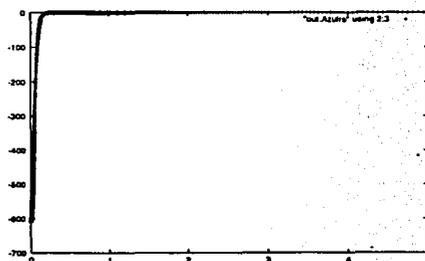


Figura 6. Azufre

## Oxígeno, Flúor y Neón

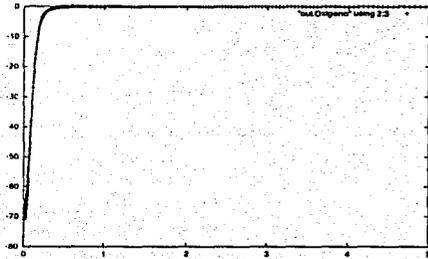


Figura 1. Oxígeno

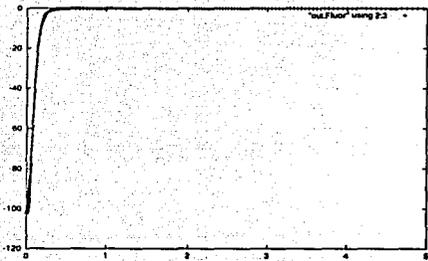


Figura 2. Flúor

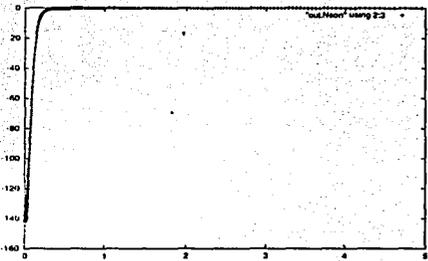


Figura 3. Neón

## Cloro, Argón, Potasio y Calcio

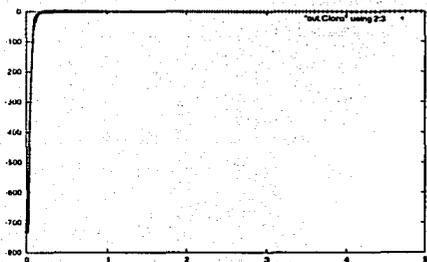


Figura 1. Cloro

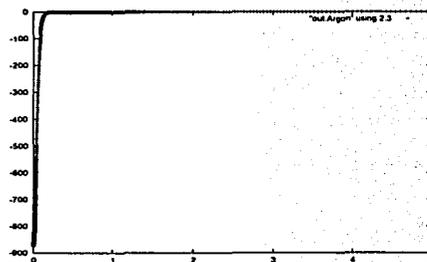


Figura 2. Argón

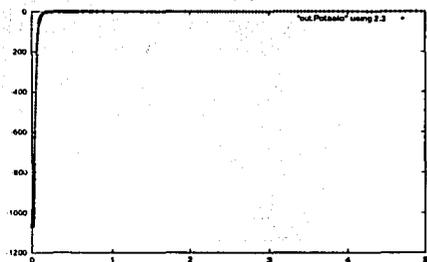


Figura 3. Potasio

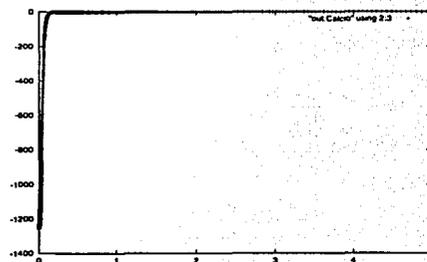
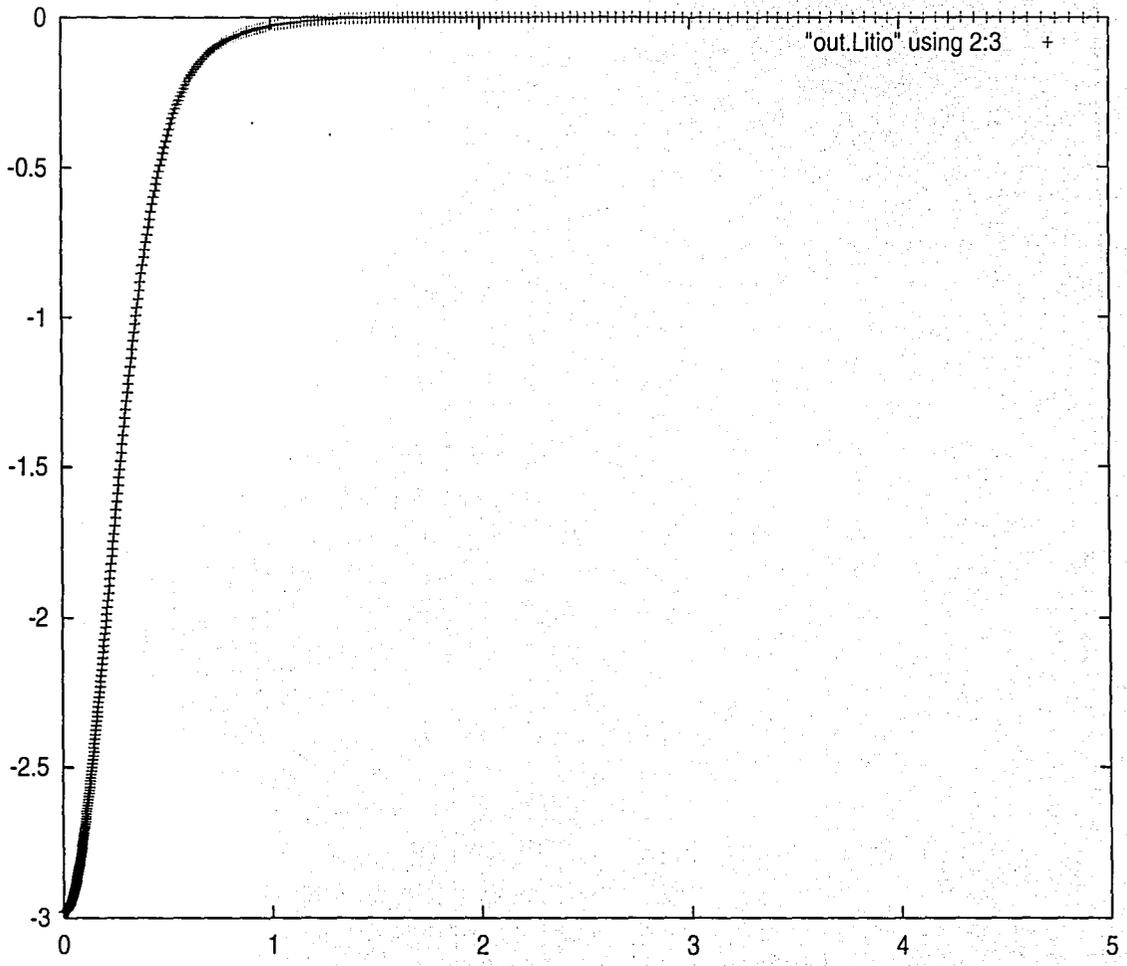
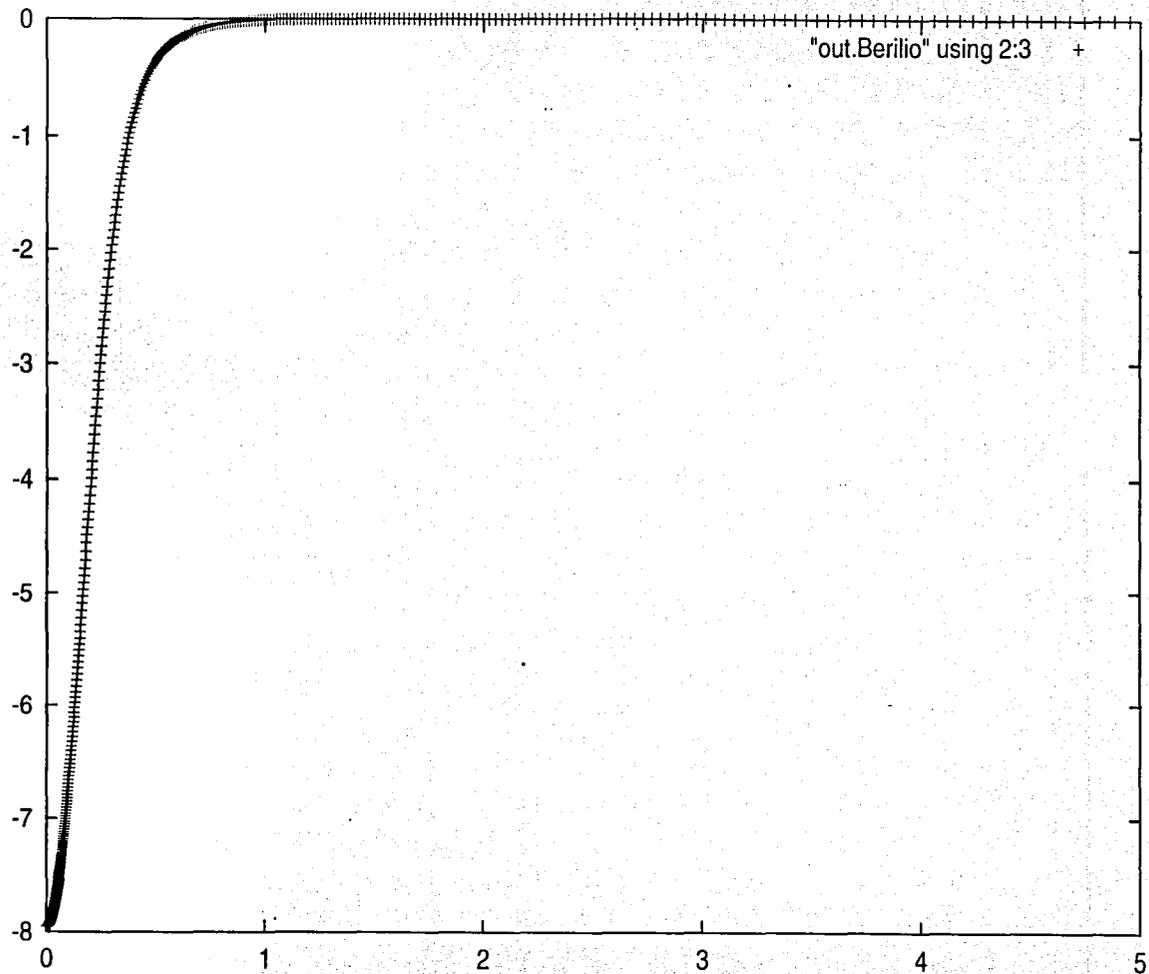
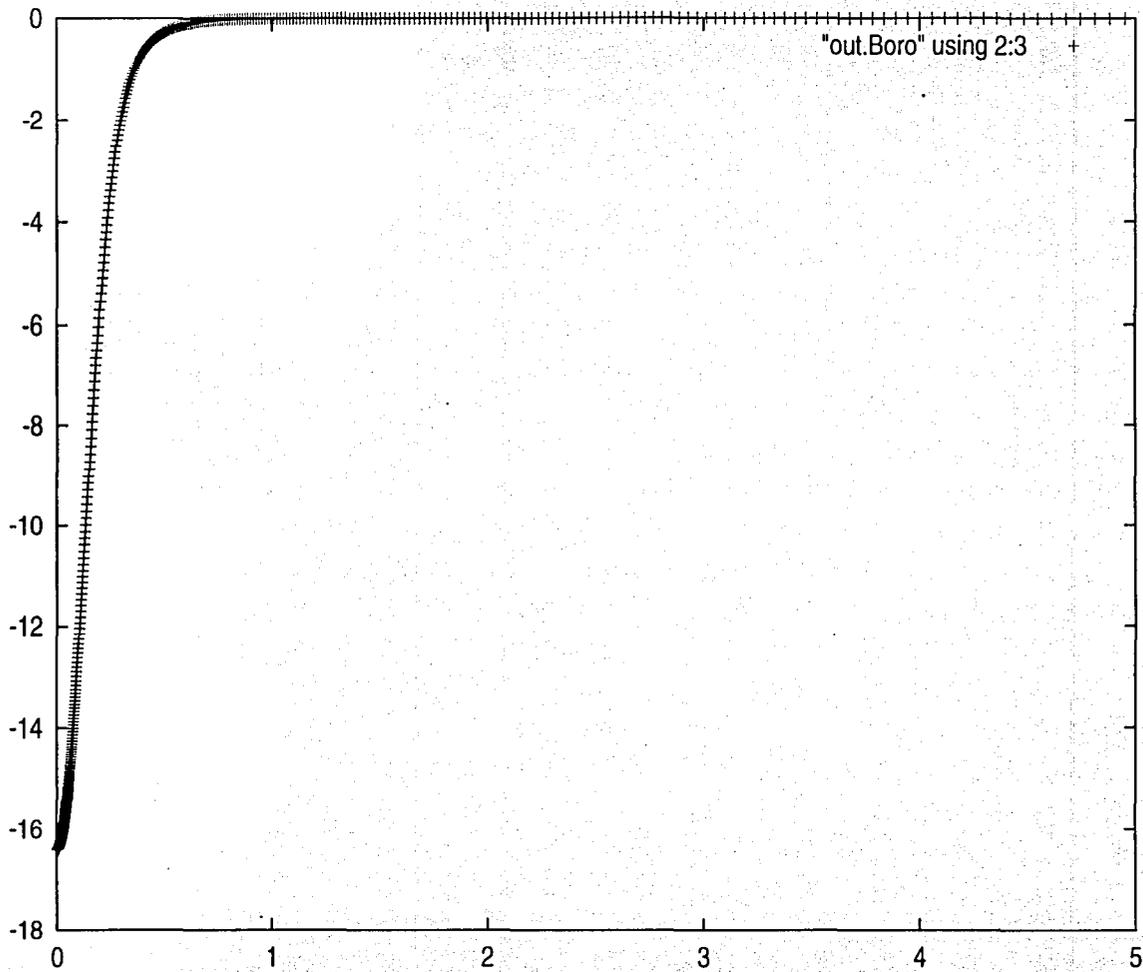
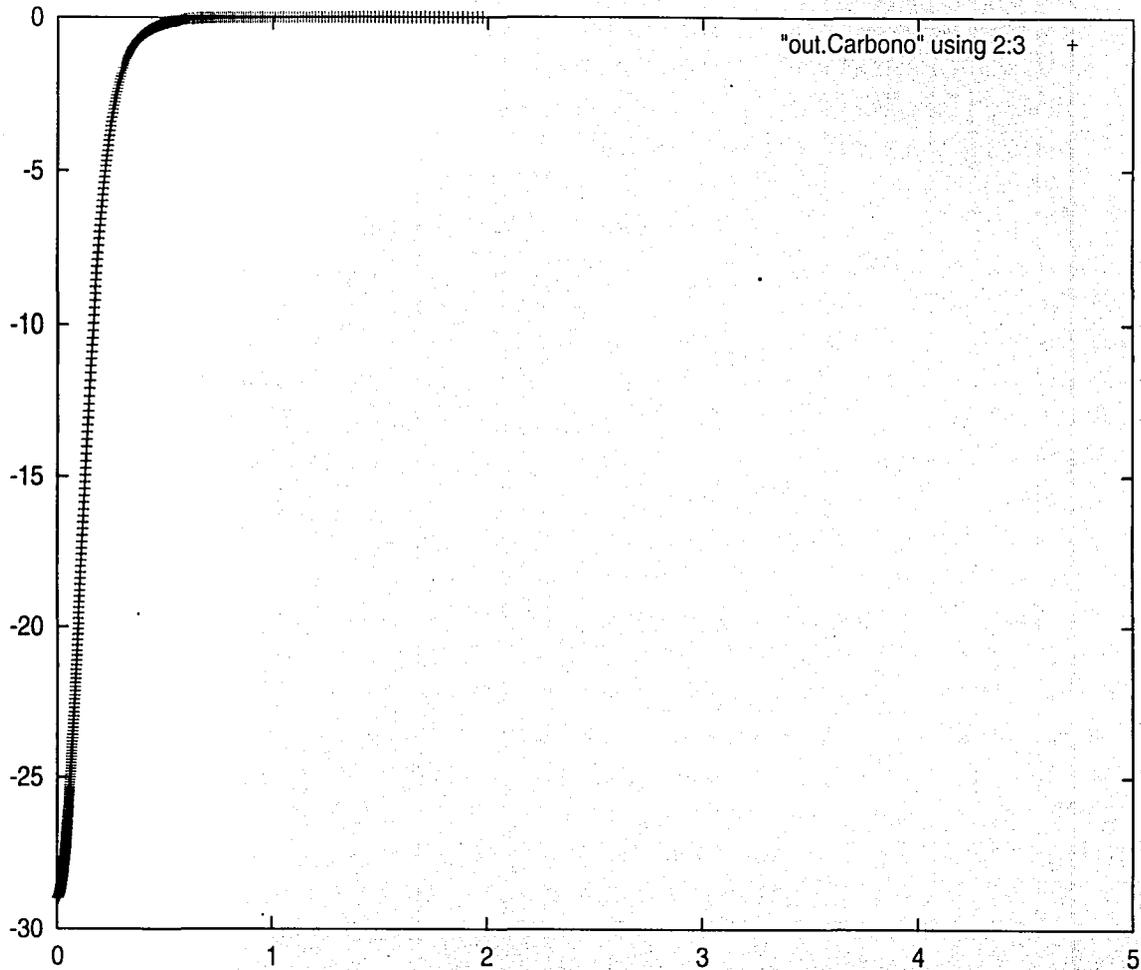


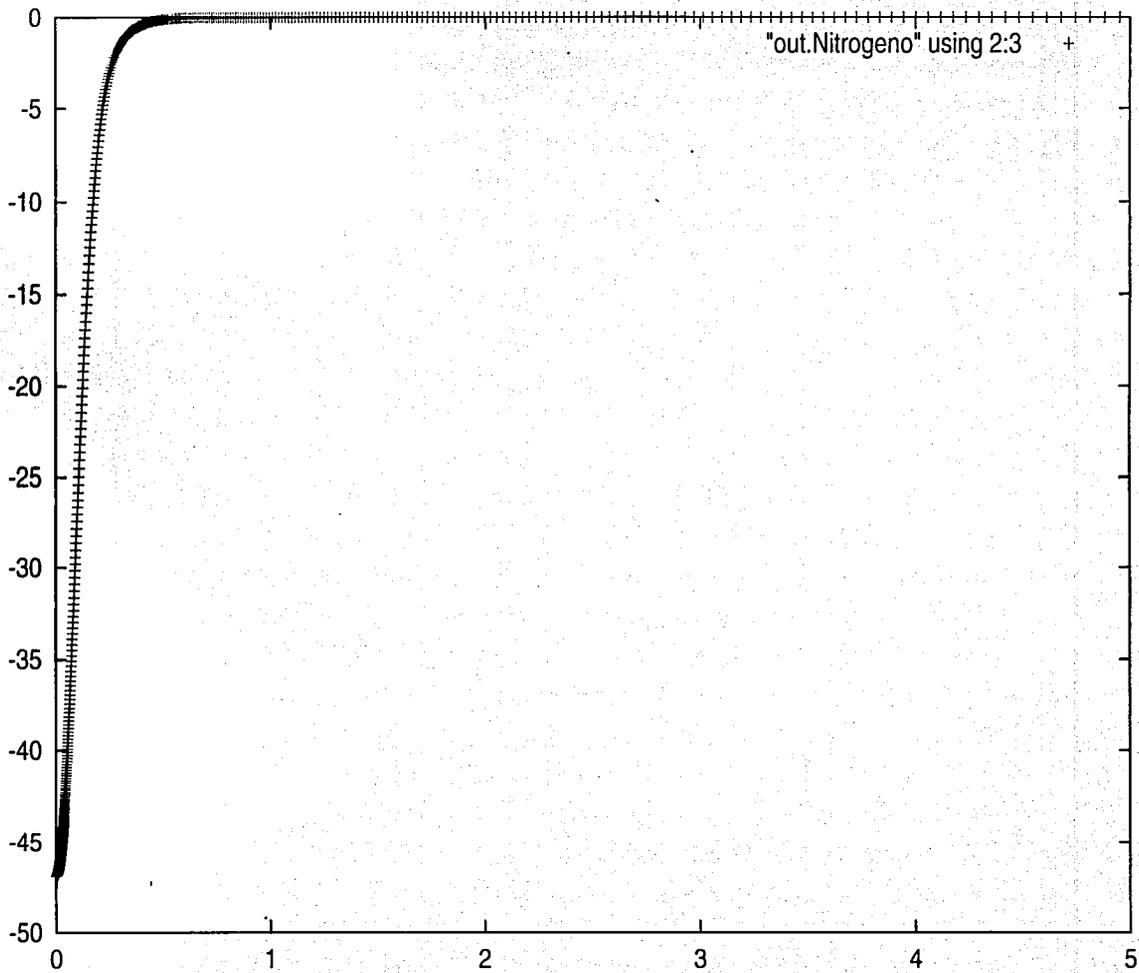
Figura 4. Calcio

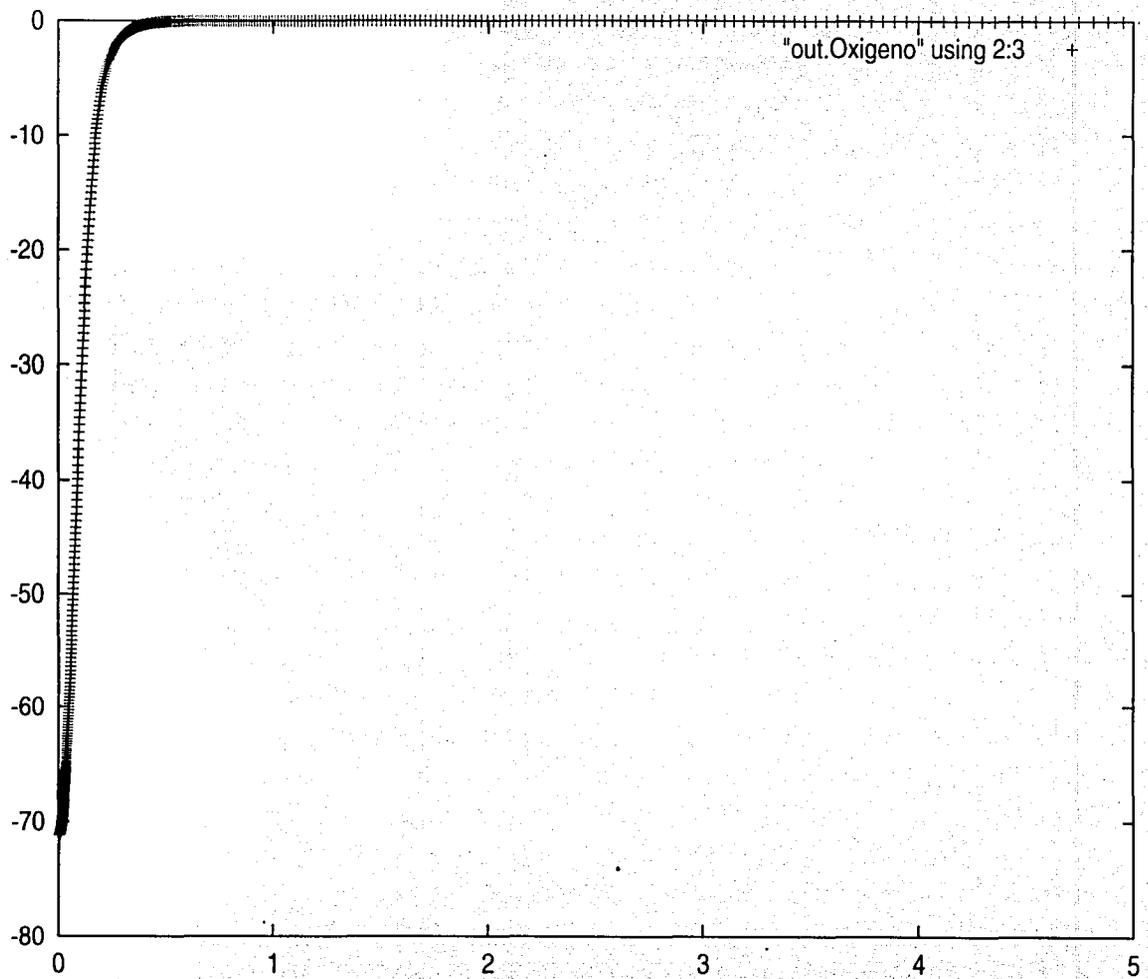


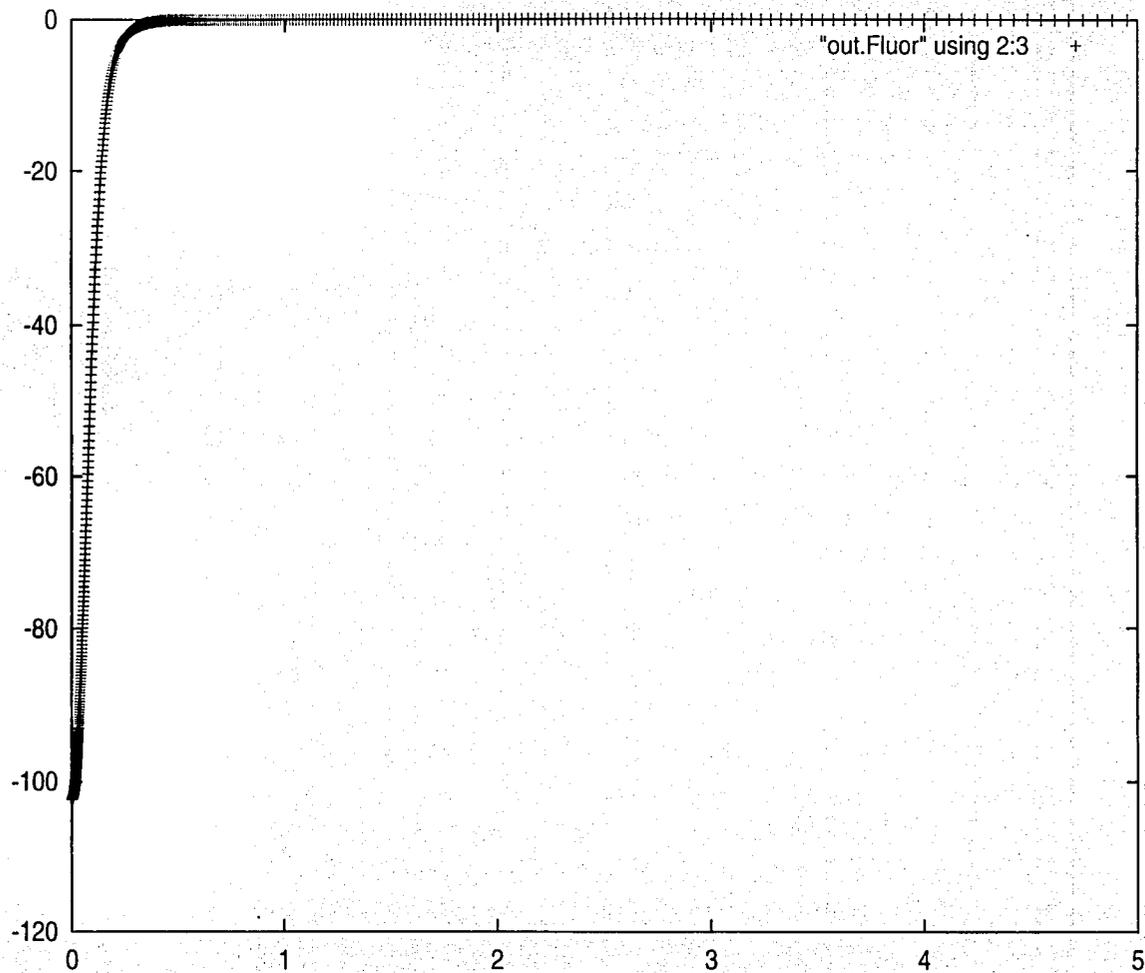


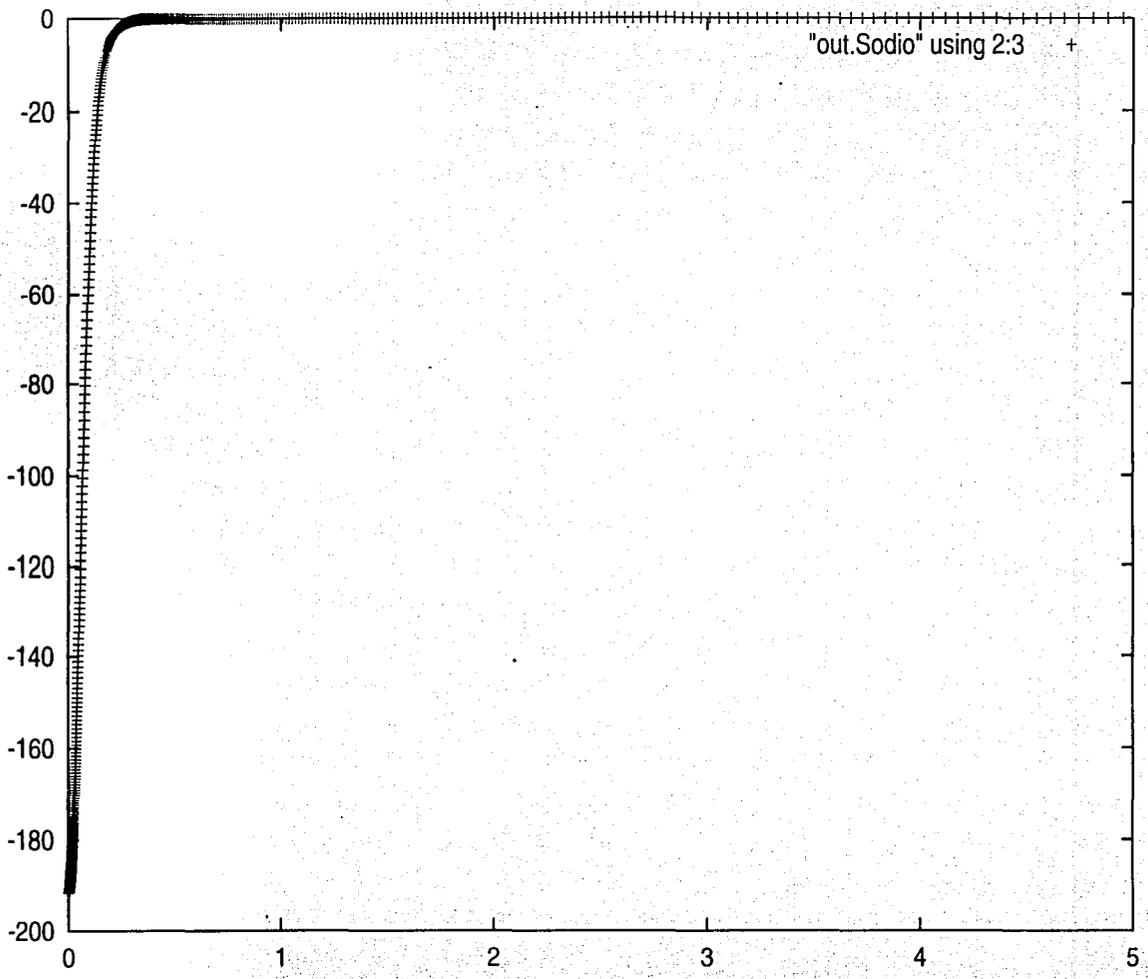


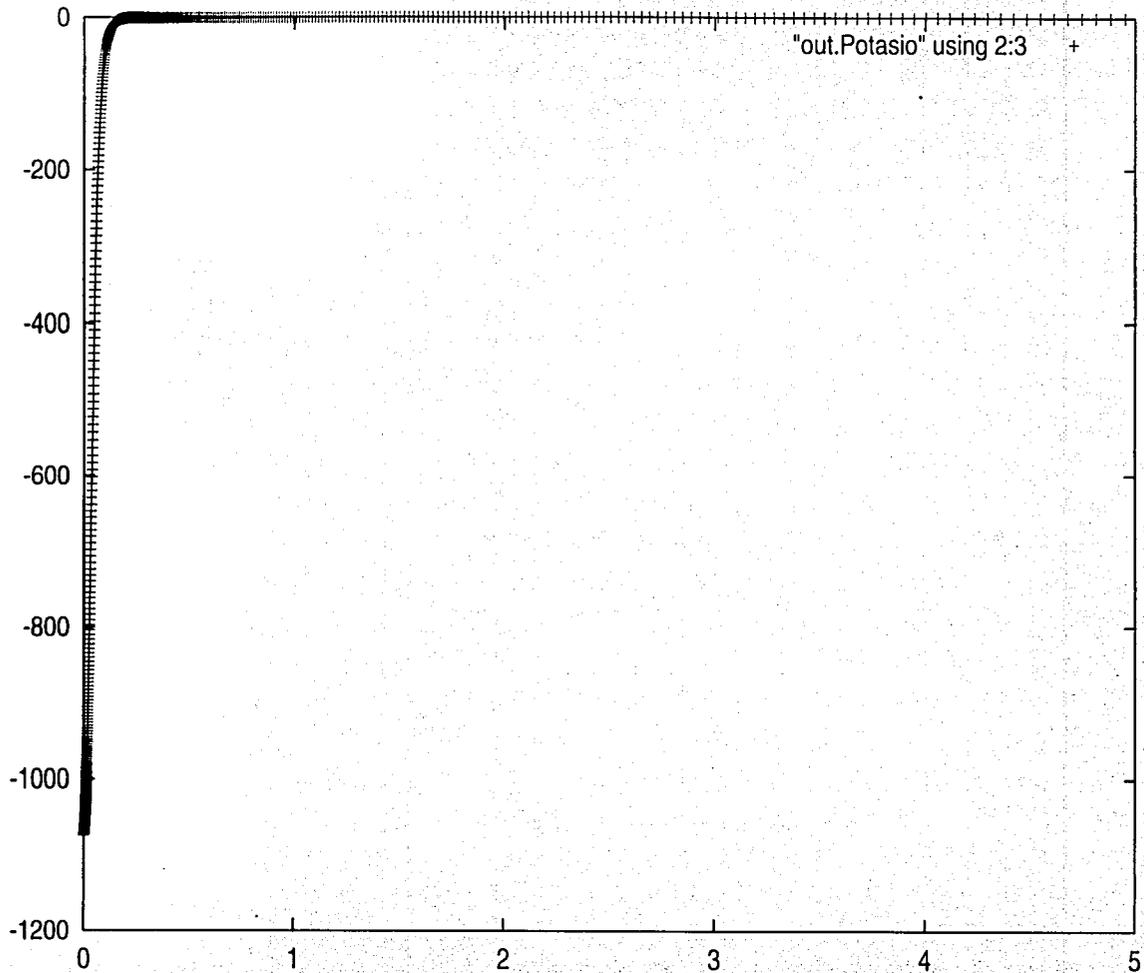








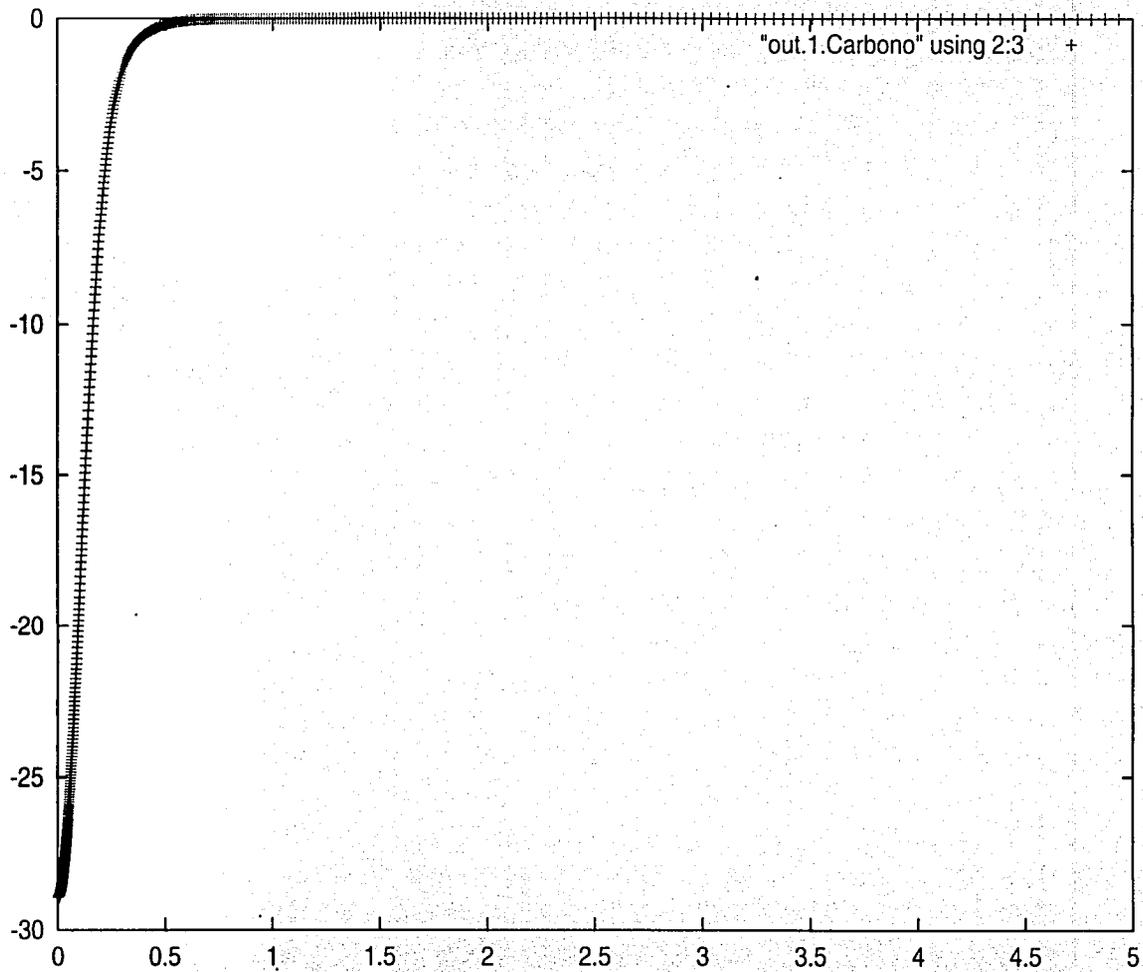


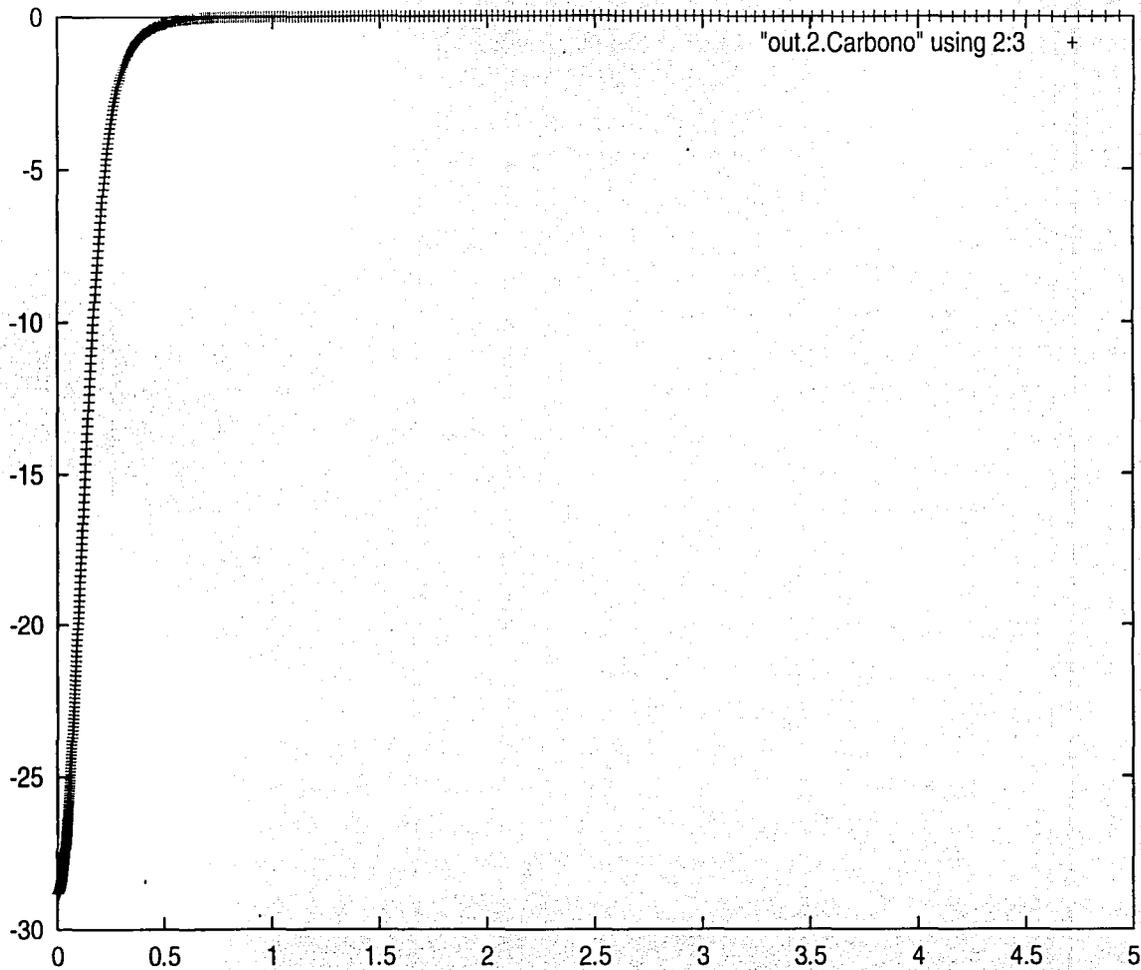


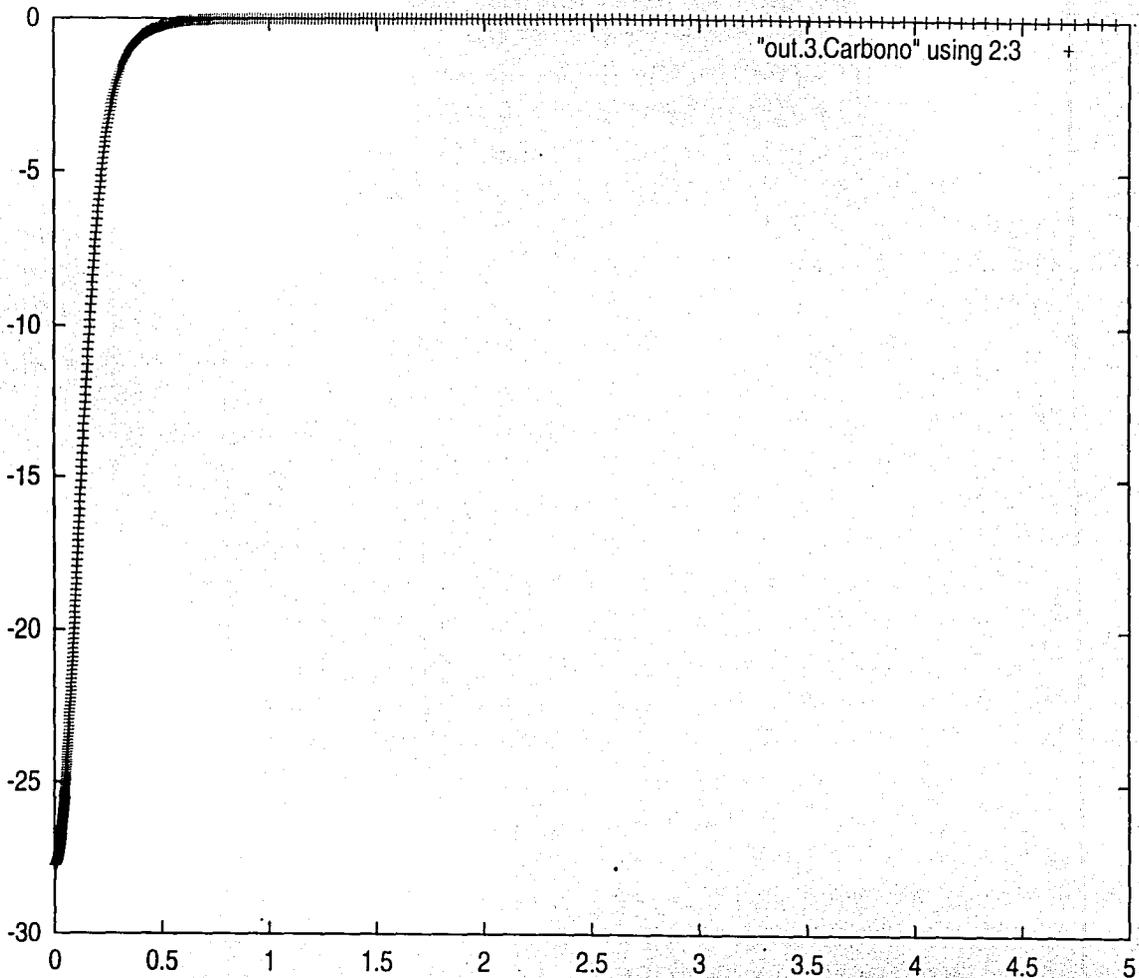
## Anexo B

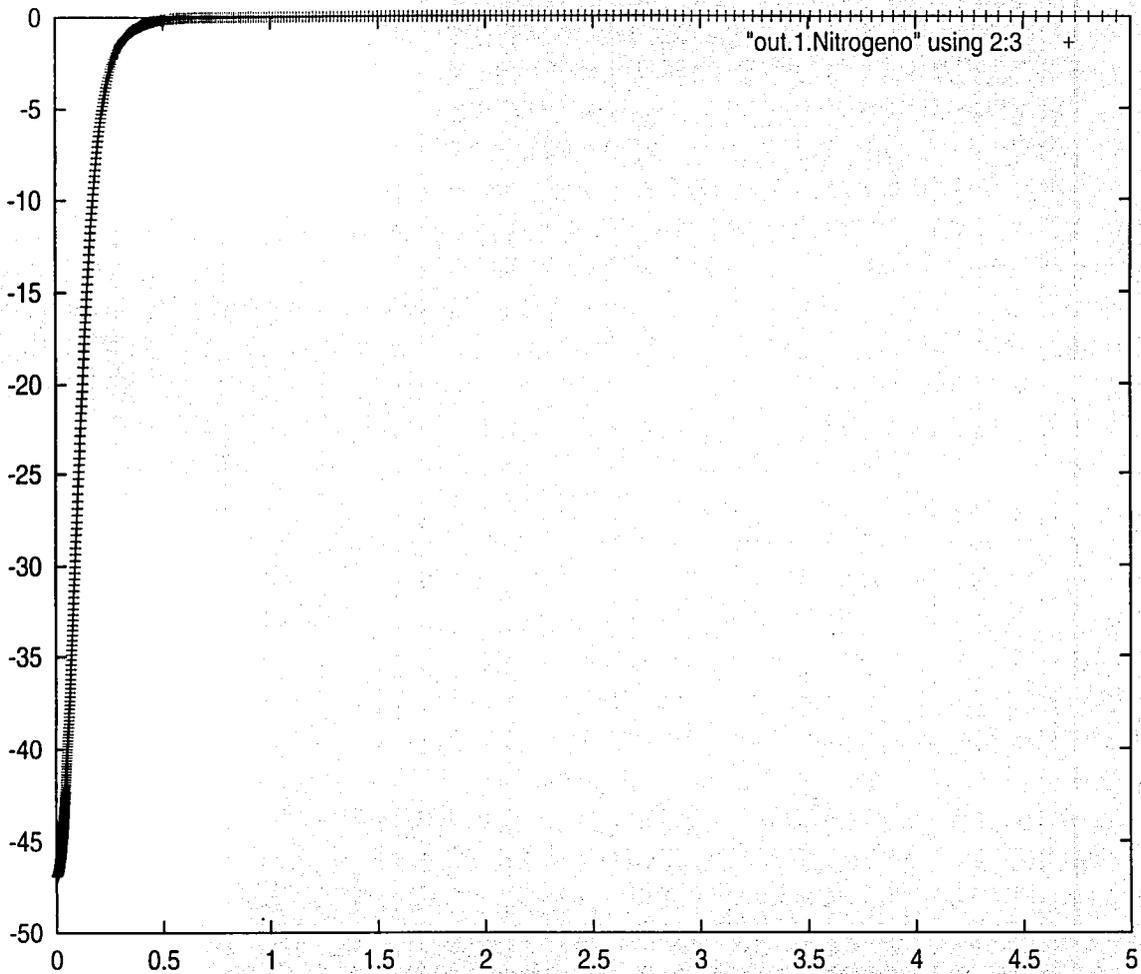
Gráficas correspondientes a los agujeros de intercambio de los átomos Carbono Nitrógeno Oxígeno y Flúor colocando al electrón uno en tres distancias diferentes: 0.1, 0.2 y 0.3 Å.

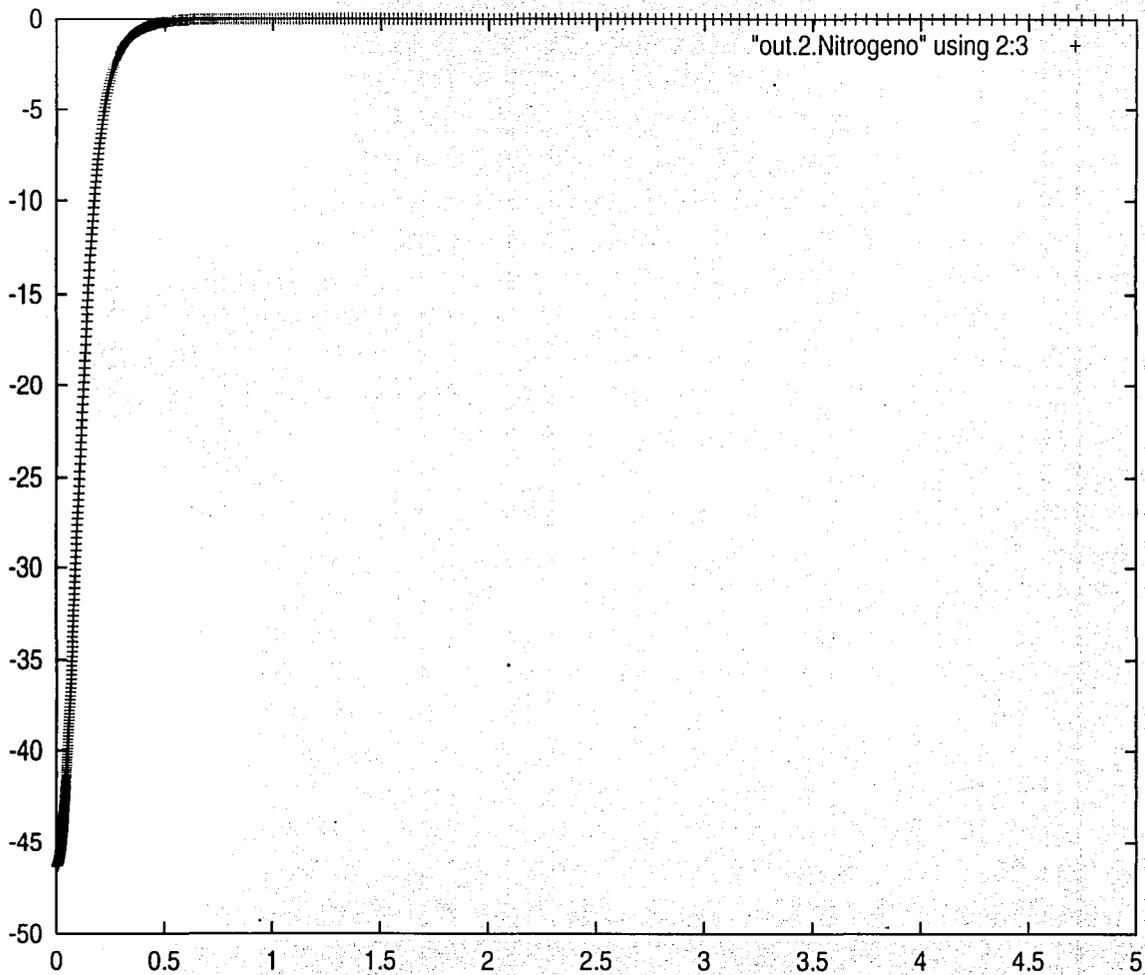
Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones/Å<sup>3</sup>). El eje horizontal corresponde a las coordenadas espaciales en Å.

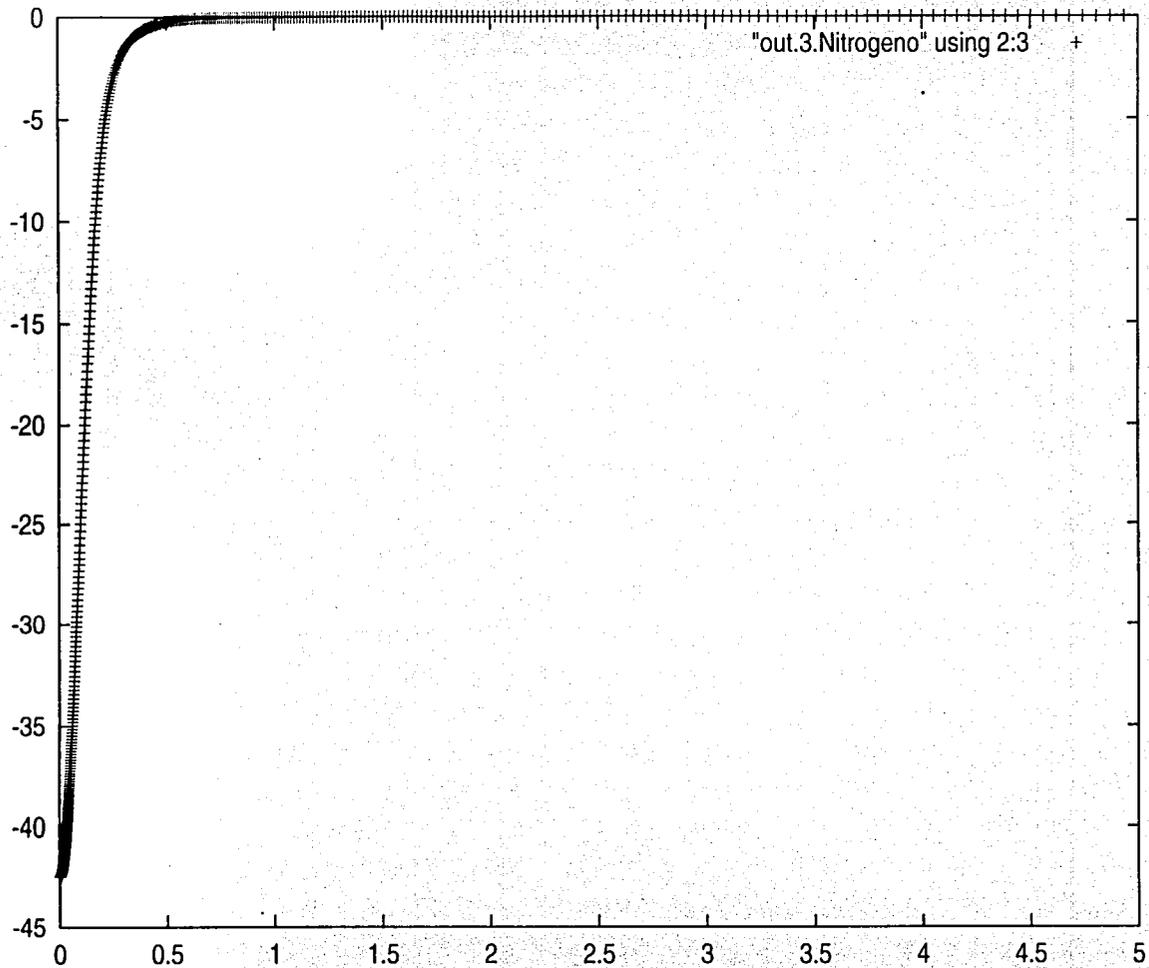












## Carbono y Nitrogeno

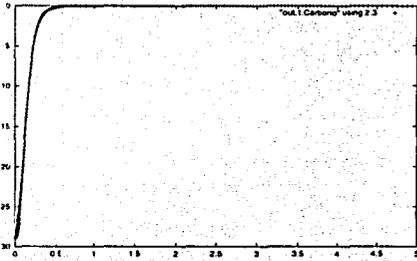


Figura 1. Carbono 1

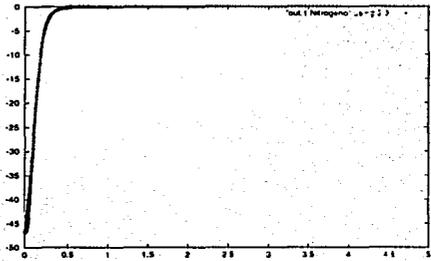


Figura 4. Nitrogeno 1

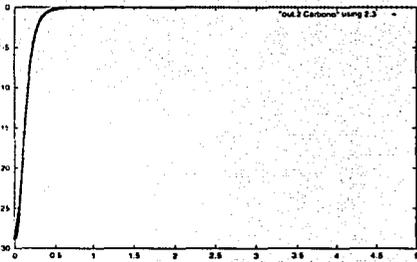


Figura 2. Carbono 2

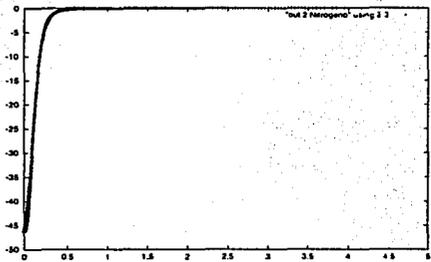


Figura 5. Nitrogeno 2

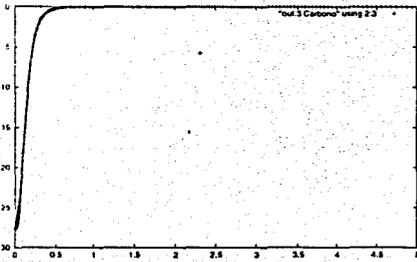


Figura 3. Carbono 3

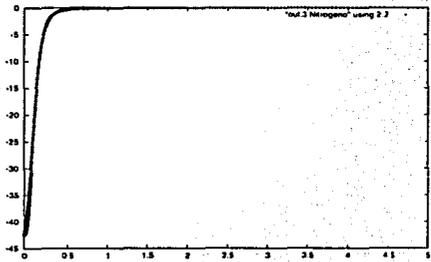


Figura 6. Nitrogeno 3

## Oxígeno y Flúor

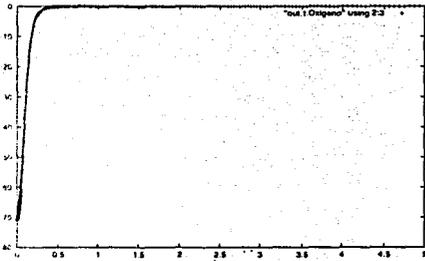


Figura 1. Oxígeno 1

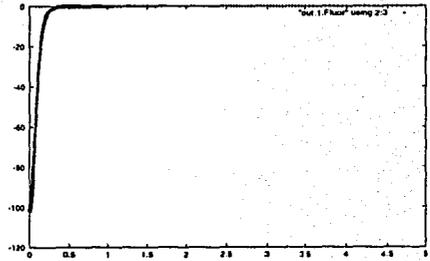


Figura 4. Flúor 1

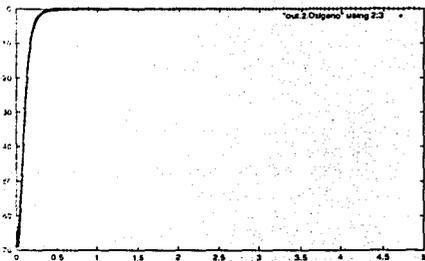


Figura 2. Oxígeno 2

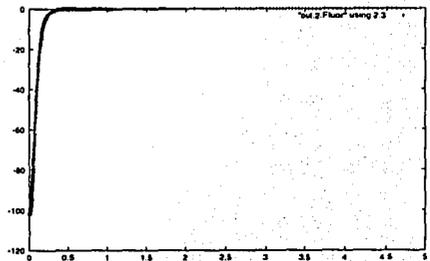


Figura 5. Flúor 2

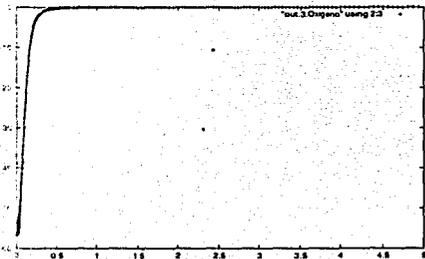


Figura 3. Oxígeno 3

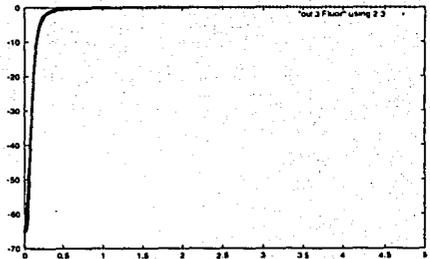


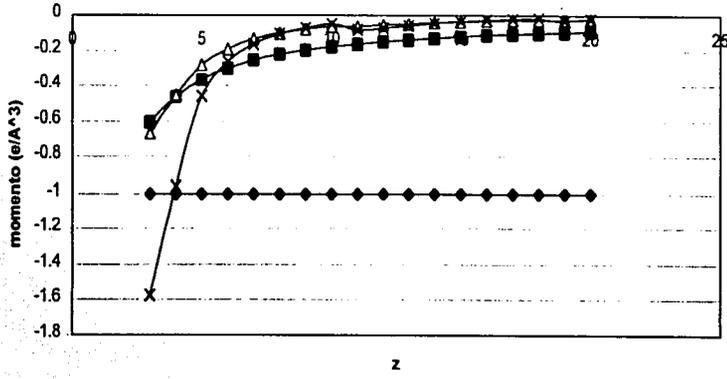
Figura 6. Flúor 3

## Anexo C

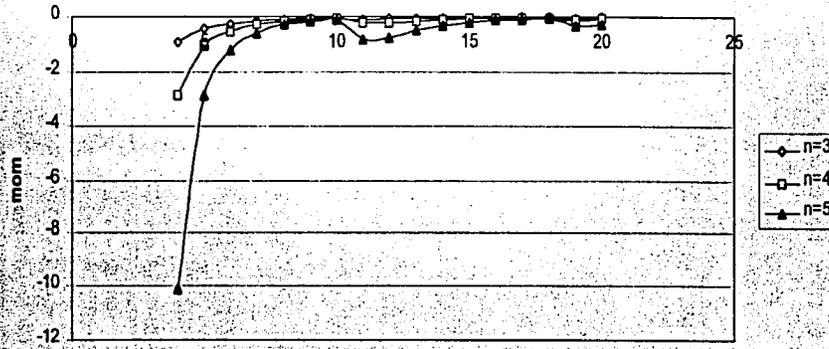
Ejemplos de gráficas correspondientes al análisis del comportamiento de los momentos para una distancia fija,  $0.001A$ , con respecto al número atómico  $Z$ .

Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones/ $A^3$ ). El eje horizontal corresponde a los valores de número atómico  $z$ .

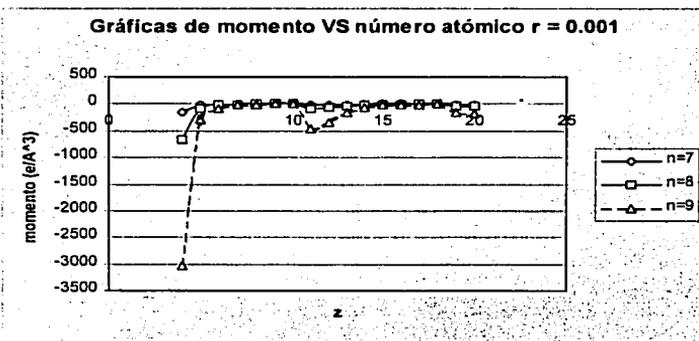
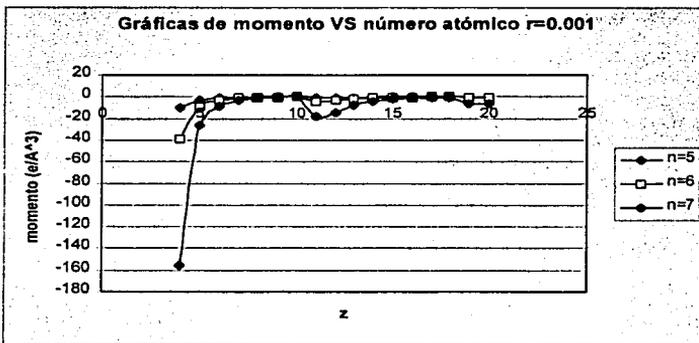
Gráficas de momento VS número atómico  $r=0.001$



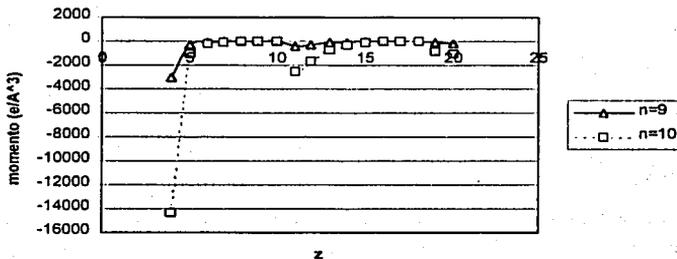
Gráficas de momento VS número atómico  $r=0.001$



2



Gráficas de momento VS número atómico  $r=0.001$



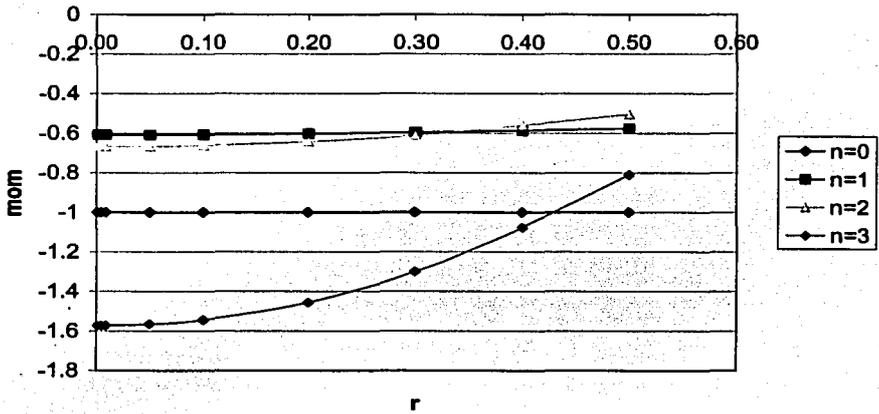
## Anexo D

Ejemplos de gráficas correspondientes al análisis del comportamiento de los momentos para un número atómico fijo, 3 (Li), para con respecto a la distancia a la que se colocaba el electrón uno.

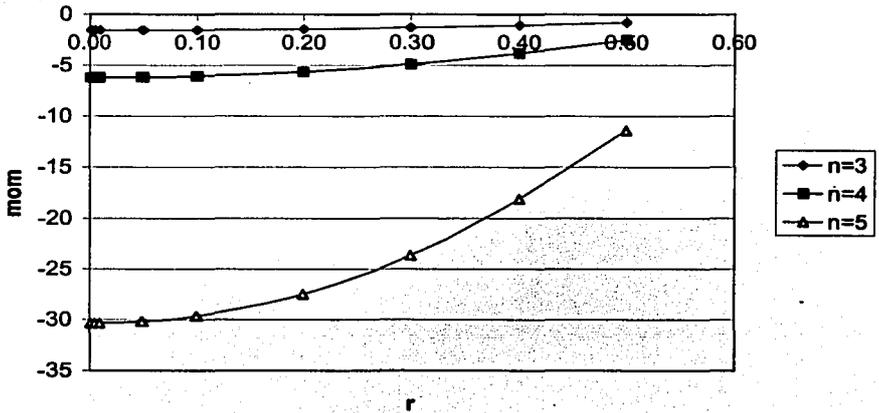
Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones/ $\text{\AA}^3$ ). El eje horizontal corresponde a las coordenadas espaciales en  $\text{\AA}$ .

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

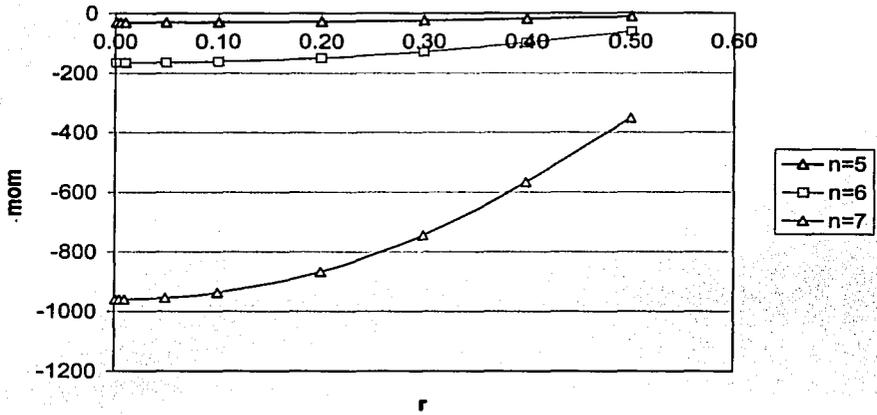
**Graficos de momento VS distancia para z=3**



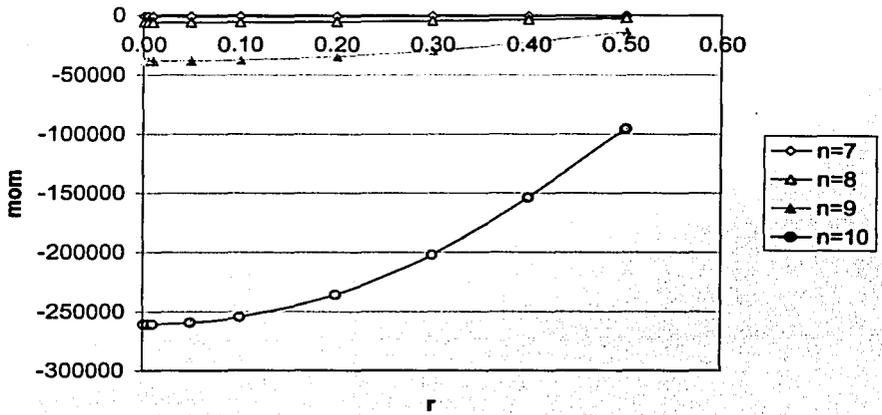
**Graficos de momento VS distancia para z=3**



**Graficos de momento VS distancia para z=3**



**Graficos de momento VS distancia para z=3**



## Anexo E

Gráficas correspondientes a los agujeros de intercambio para diferentes moléculas colocando el electrón uno en diferentes posiciones de interés.

Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones/Å<sup>3</sup>). Los ejes del plano horizontal corresponde a las coordenadas  $x$ ,  $y$  o  $z$ , según sea el caso, en Å.

## Agujeros de intercambio para benceno†

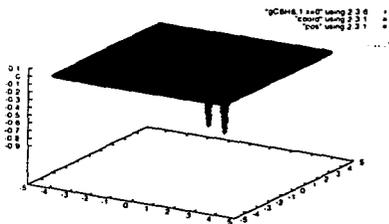


Figura 1.  $C_6H_6$ . Caso 1 plano yz.

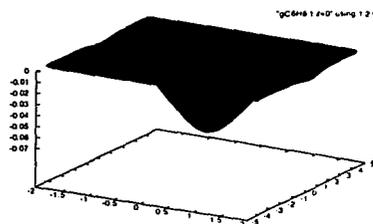


Figura 2.  $C_6H_6$ . Caso 1, plano xy.

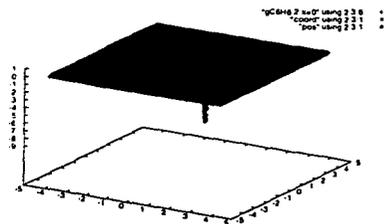


Figura 3.  $C_6H_6$ . Caso 2, plano yz.

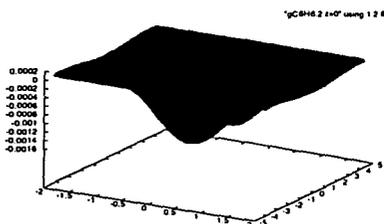


Figura 4.  $C_6H_6$ . Caso 2, plano xy.

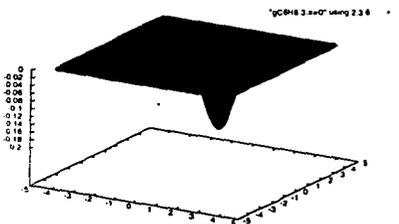


Figura 5.  $C_6H_6$ . Caso 3, plano yz.

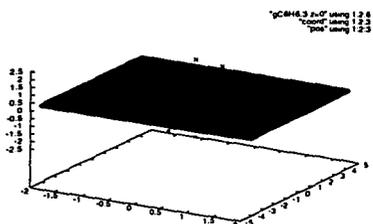


Figura 6.  $C_6H_6$ . Caso 3, plano xy.

† Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para benceno<sup>†</sup>

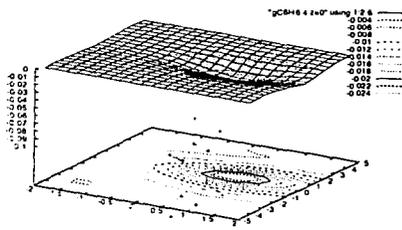


Figura 1.  $C_6H_6$ . Caso 4, plano xy.

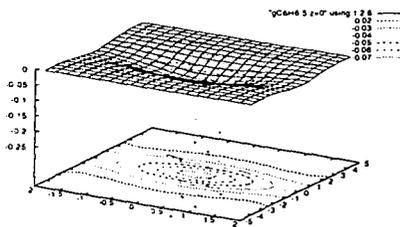


Figura 3.  $C_6H_6$ . Caso 5, plano xy.

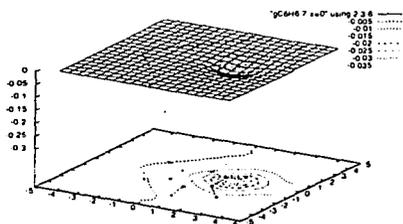


Figura 5.  $C_6H_6$ . Caso 7, plano yz.

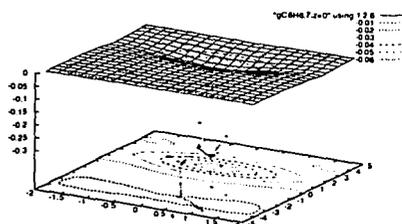


Figura 6.  $C_6H_6$ . Caso 7, plano xy.

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para Benceno<sup>†</sup>

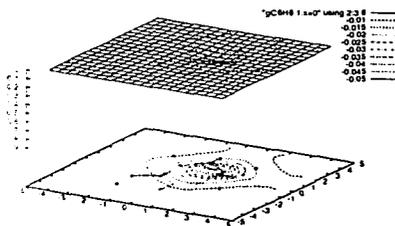


Figura 1.  $C_6H_6$ . Caso 1, plano yz.

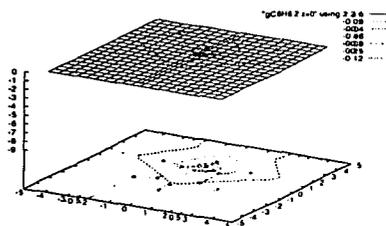


Figura 2.  $C_6H_6$ . Caso 2, plano yz.

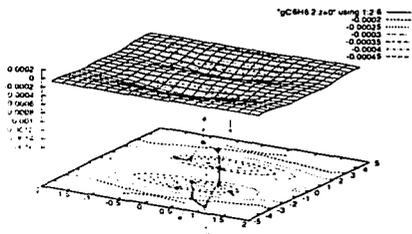


Figura 3.  $C_6H_6$ . Caso 2, plano xy.

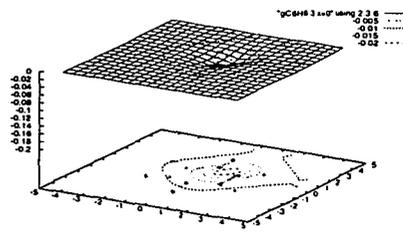


Figura 4.  $C_6H_6$ . Caso 3, plano yz.

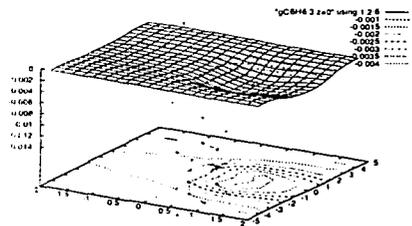


Figura 5.  $C_6H_6$ . Caso 3, plano xy.

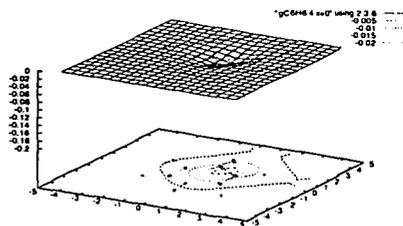


Figura 6.  $C_6H_6$ . Caso 4, plano yz.

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para tetracloruro de carbono<sup>†</sup>

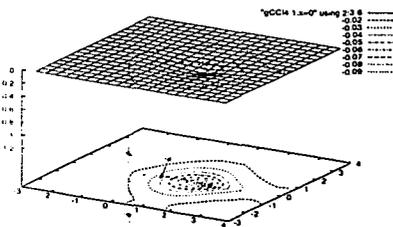


Figura 1.  $CCl_4$ . Caso 1, plano yz.

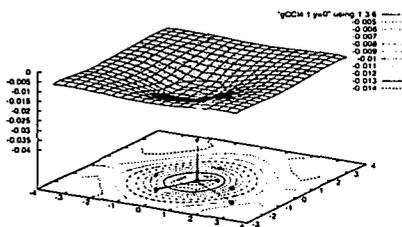


Figura 2.  $CCl_4$ . Caso 1, plano xz.

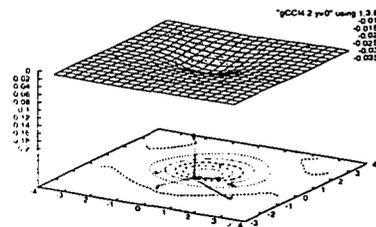


Figura 5.  $CCl_4$ . Caso 2, plano xz.

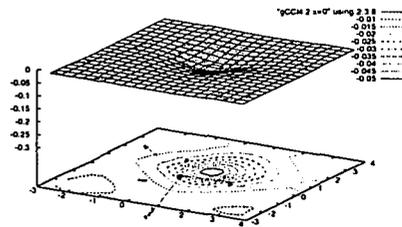


Figura 4.  $CCl_4$ . Caso 2, plano yz.

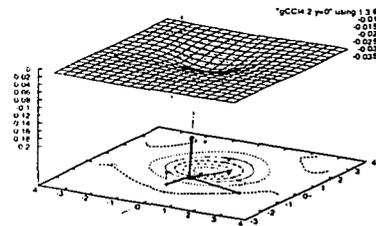


Figura 5.  $CCl_4$ . Caso 2, plano xz.

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para diclorometano<sup>†</sup>

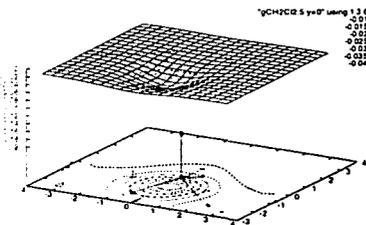


Figura 1.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Caso 5, plano  $yz$ .

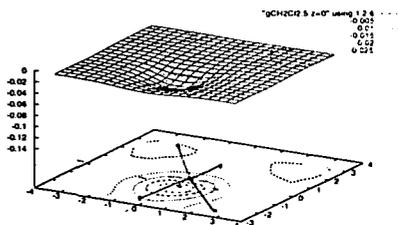


Figura 2.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Caso 5, plano  $xy$ .

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{\AA}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas  $x$ ,  $y$  o  $z$  (todas ellas en  $\text{\AA}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para diclorometano<sup>†</sup>

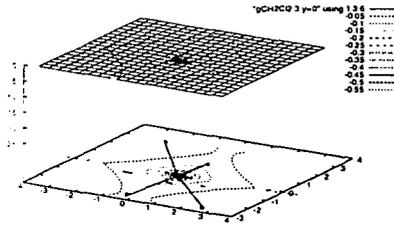


Figura 1.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Caso 3, plano  $xy$ .

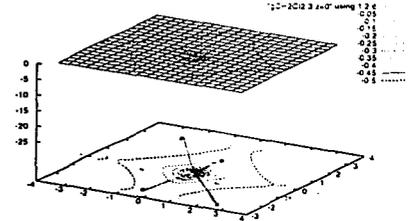


Figura 2.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Caso 3, plano  $xy$ .

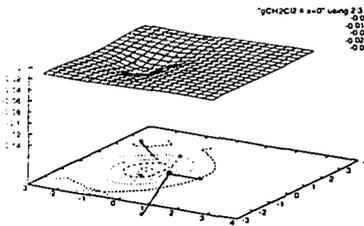


Figura 3.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Caso 4, plano  $yz$ .

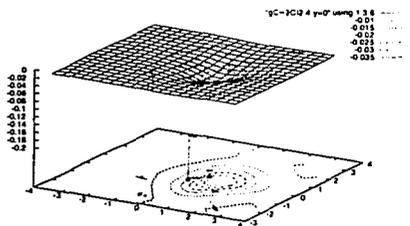


Figura 4.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Caso 4, plano  $yz$ .

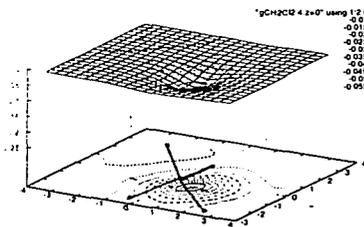


Figura 5.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Caso 4, plano  $xy$ .

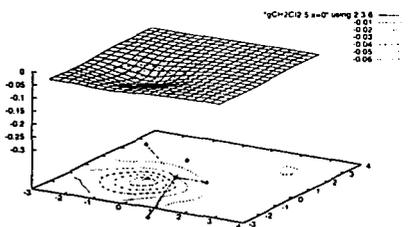


Figura 6.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Caso 5, plano  $yz$ .

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones / $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas  $x$ ,  $y$  o  $z$  (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para amoniaco<sup>†</sup>

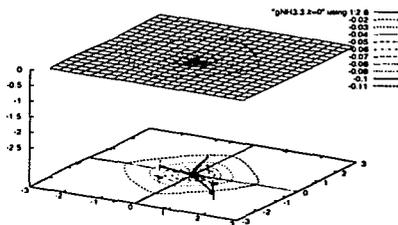


Figura 3.  $\text{NH}_3$ . Caso 3, plano  $xy$ .

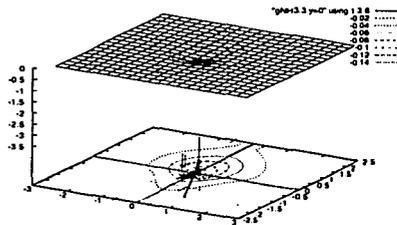


Figura 2.  $\text{NH}_3$ . Caso 3, plano  $xz$ .

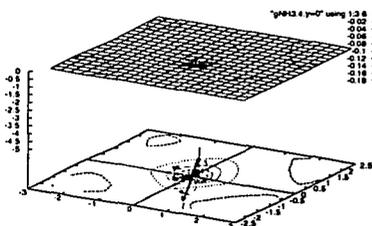


Figura 5.  $\text{NH}_3$ . Caso 4, plano  $xz$ .

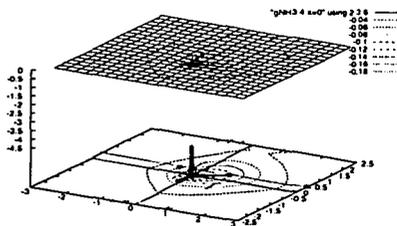


Figura 4.  $\text{NH}_3$ . Caso 4, plano  $yz$ .

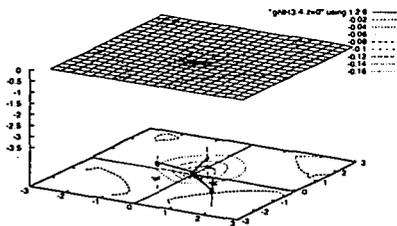


Figura 6.  $\text{NH}_3$ . Caso 4, plano  $xy$ .

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas  $x$ ,  $y$  o  $z$  (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para clorometano<sup>1</sup>

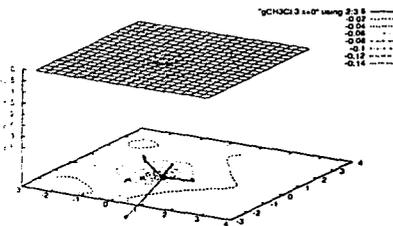


Figura 1.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 3, plano yz.

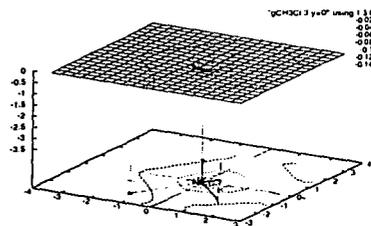


Figura 2.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 3, plano xz.

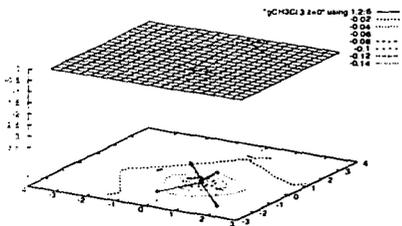


Figura 3.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 3, plano xy.

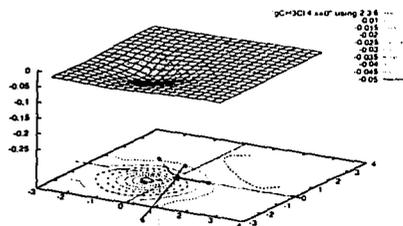


Figura 4.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 4, plano yz.

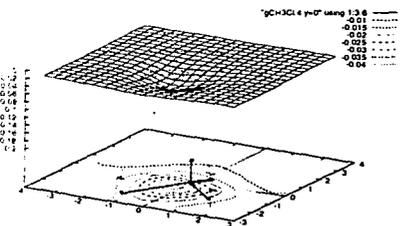


Figura 5.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 4, plano xz.

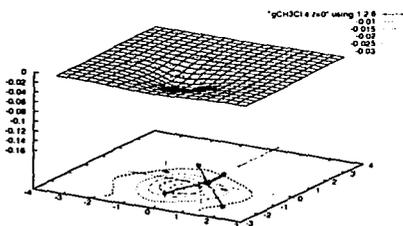


Figura 6.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 4, plano xy.

<sup>1</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para clorometano<sup>†</sup>

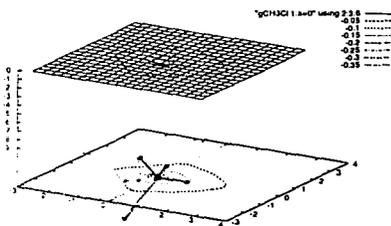


Figura 1.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 1, plano yz.

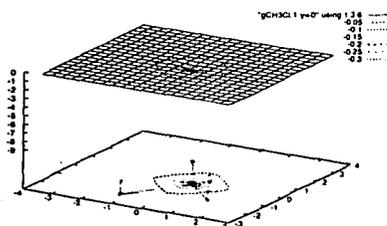


Figura 2.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 1, plano xz.

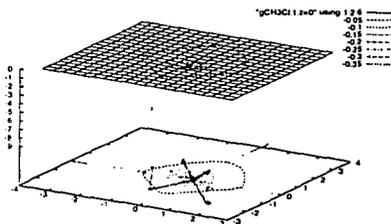


Figura 3.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 1, plano xy.

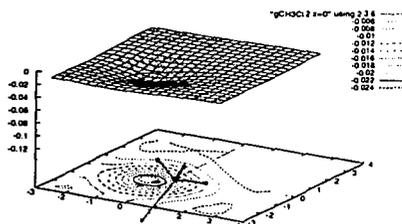


Figura 4.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 2, plano yz.

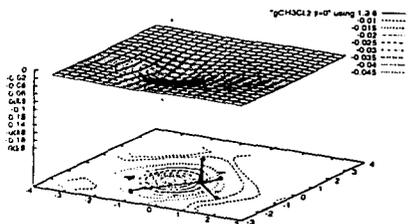


Figura 5.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 2, plano xz.

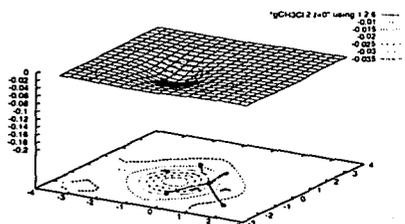


Figura 6.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Caso 2, plano xy.

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para triclorometano<sup>†</sup>

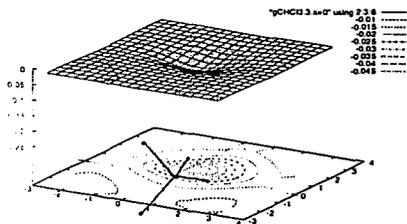


Figura 1.  $CHCl_3$ . Caso 3, plano yz.

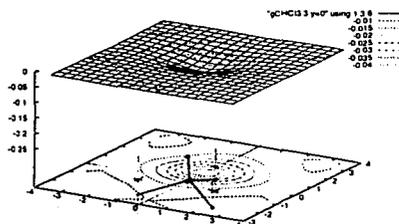


Figura 2.  $CHCl_3$ . Caso 3, plano xz.

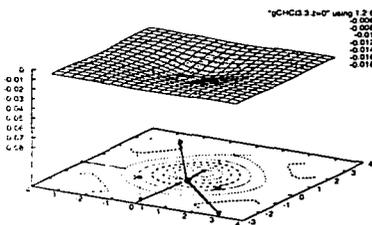


Figura 3.  $CHCl_3$ . Caso 3, plano xy.

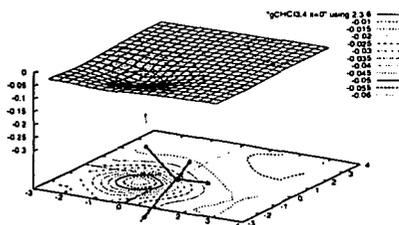


Figura 4.  $CHCl_3$ . Caso 4, plano yz.

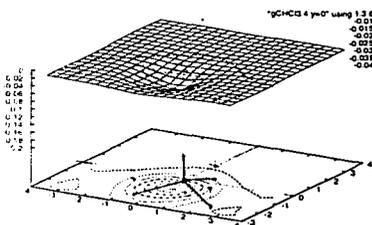


Figura 5.  $CHCl_3$ . Caso 4, plano xz.

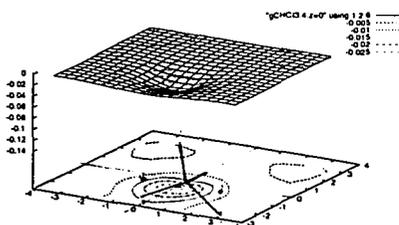


Figura 6.  $CHCl_3$ . Caso 4, plano xy.

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para triclorometano<sup>†</sup>

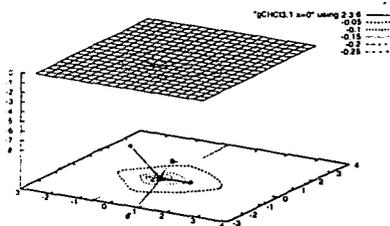


Figura 1.  $\text{CHCl}_3$ . Caso 1, plano yz.

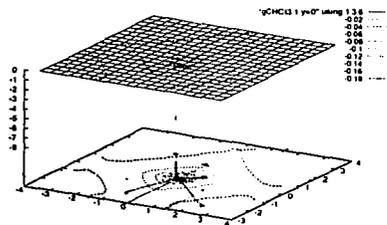


Figura 2.  $\text{CHCl}_3$ . Caso 1, plano xz.

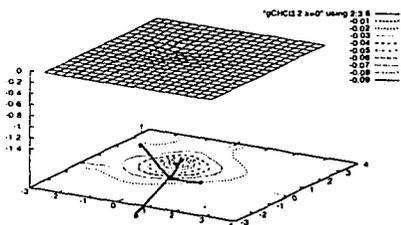


Figura 3.  $\text{CHCl}_3$ . Caso 2, plano yz.

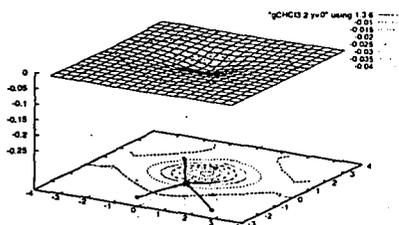


Figura 4.  $\text{CHCl}_3$ . Caso 2, plano xz.

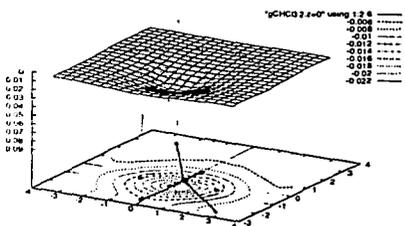


Figura 5.  $\text{CHCl}_3$ . Caso 2, plano xy.

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones / $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para metano<sup>1</sup>

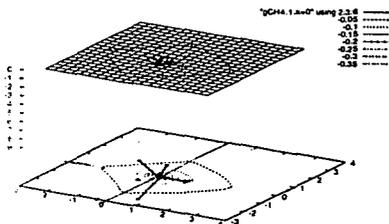


Figura 1. CH<sub>4</sub>. Caso 1, plano yz.

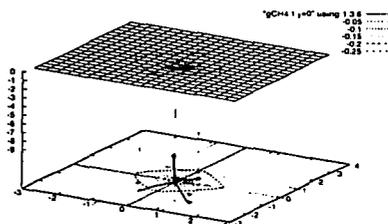


Figura 2. CH<sub>4</sub>. Caso 1, plano xz.

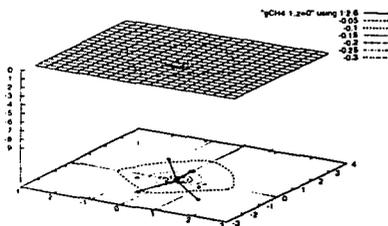


Figura 3. CH<sub>4</sub>. Caso 1, plano xy.

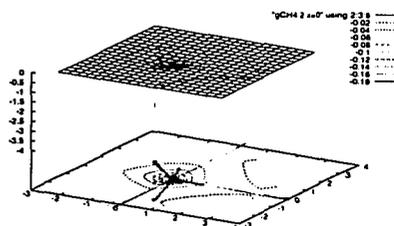


Figura 4. CH<sub>4</sub>. Caso 2, plano yz.

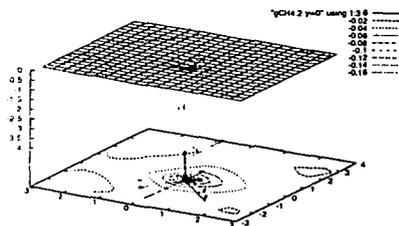


Figura 5. CH<sub>4</sub>. Caso 2, plano xz.

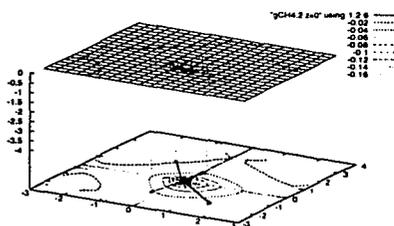


Figura 6. CH<sub>4</sub>. Caso 2, plano xy.

<sup>1</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones / Å<sup>3</sup>). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en Å), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para monóxido de carbono<sup>1</sup>

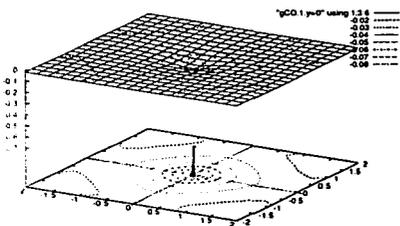


Figura 1. CO. Caso 1, plano xz.

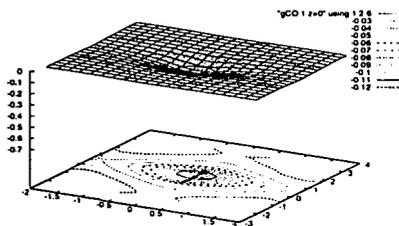


Figura 2. CO. Caso 1, plano xy.

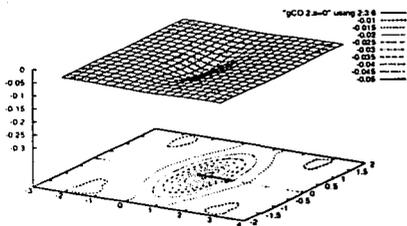


Figura 3. CO. Caso 2, plano yz.

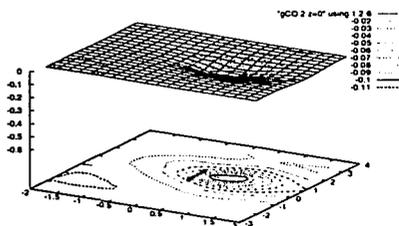


Figura 4. CO. Caso 2, plano xy.

<sup>1</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /Å<sup>3</sup>). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en Å), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para dióxido de carbono<sup>1</sup>

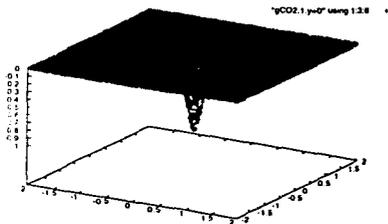


Figura 1.  $CO_2$ . Caso 1, plano  $xz$ .

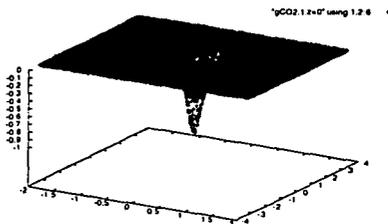


Figura 2.  $CO_2$ . Caso 1, plano  $xy$ .

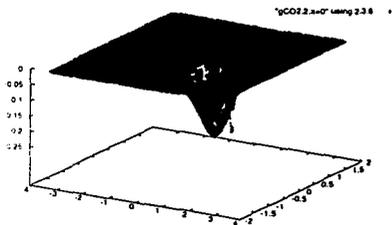


Figura 3.  $CO_2$ . Caso 2, plano  $yz$ .

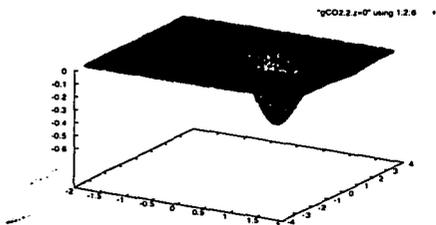


Figura 4.  $CO_2$ . Caso 2, plano  $xy$ .

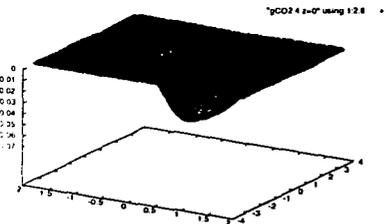


Figura 5.  $CO_2$ . Caso 4, plano  $xy$ .

<sup>1</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas  $x$ ,  $y$  o  $z$  (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para dióxido de carbono†

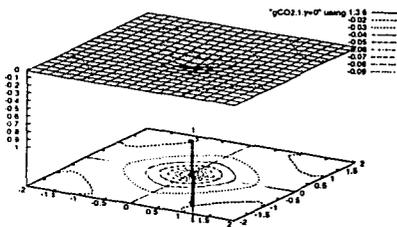


Figura 1. CO<sub>2</sub>. Caso 1, plano xz.

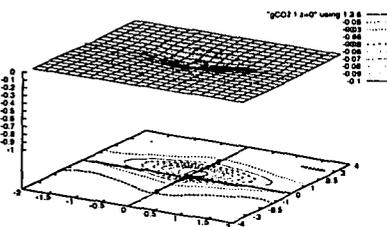


Figura 2. CO<sub>2</sub>. Caso 1, plano xy.

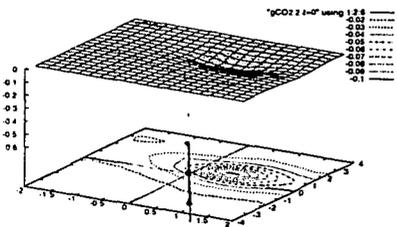


Figura 3. CO<sub>2</sub>. Caso 2, plano xz.

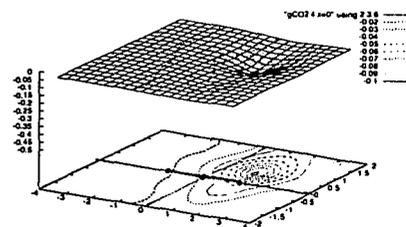


Figura 4. CO<sub>2</sub>. Caso 4, plano yz.

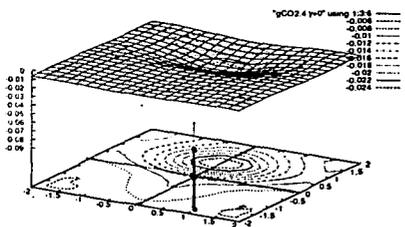


Figura 5. CO<sub>2</sub>. Caso 4, plano xz.

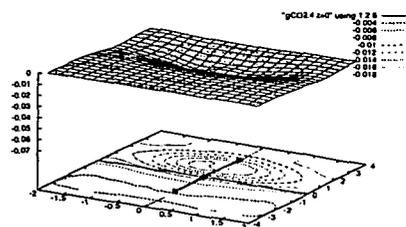


Figura 6. CO<sub>2</sub>. Caso 4, plano xy.

† Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /Å<sup>3</sup>). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en Å), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para hidrogeno<sup>1</sup>

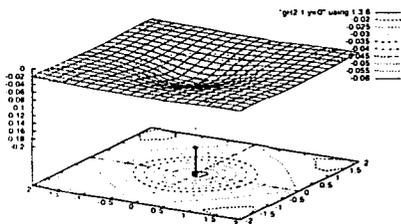


Figura 1.  $H_2$ . Caso 1, plano  $xz$ .

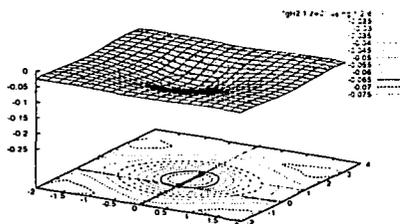


Figura 2.  $H_2$ . Caso 1, plano  $xy$ .

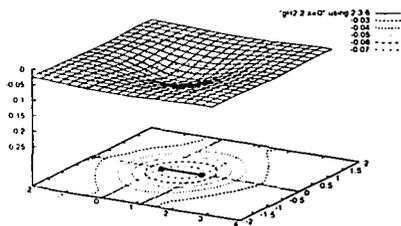


Figura 3.  $H_2$ . Caso 2, plano  $yz$ .

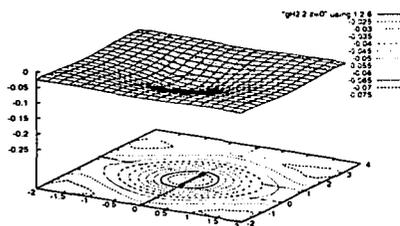


Figura 4.  $H_2$ . Caso 2, plano  $xy$ .

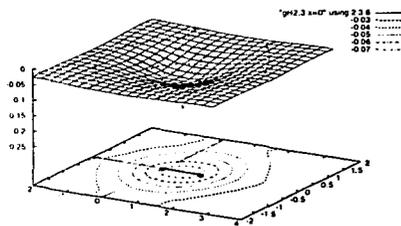


Figura 5.  $H_2$ . Caso 3, plano  $yz$ .

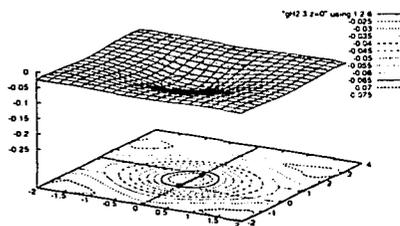


Figura 6.  $H_2$ . Caso 3, plano  $xy$ .

<sup>1</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{\AA}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas  $x$ ,  $y$  o  $z$  (todas ellas en  $\text{\AA}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para agua<sup>†</sup>

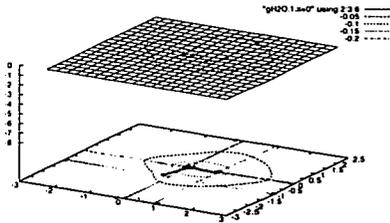


Figura 1.  $H_2O$ . Caso 1 plano yz.

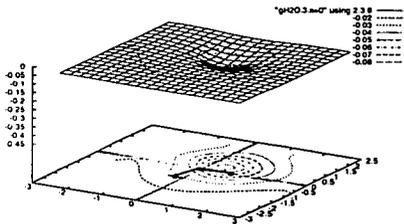


Figura 3.  $H_2O$ . Caso 3, plano yz.

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones / $\text{\AA}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{\AA}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para nitrógeno<sup>†</sup>

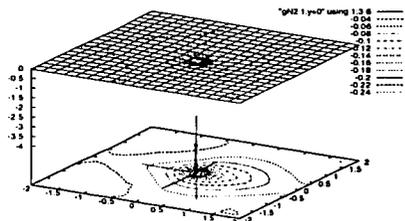


Figura 1.  $N_2$ . Caso 1, plano  $xz$ .

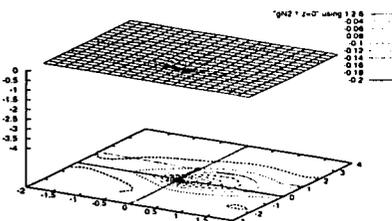


Figura 2.  $N_2$ . Caso 1, plano  $xy$ .

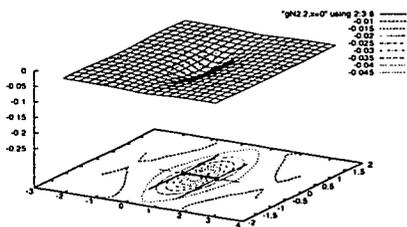


Figura 3.  $N_2$ . Caso 2, plano  $yz$ .

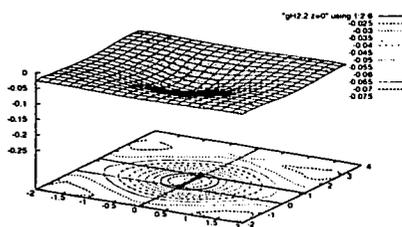


Figura 4.  $N_2$ . Caso 2, plano  $xy$ .

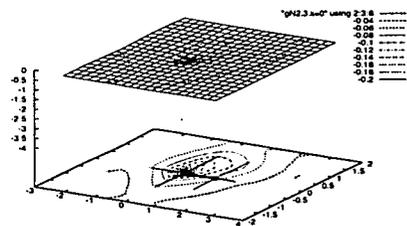


Figura 5.  $N_2$ . Caso 3, plano  $xz$ .

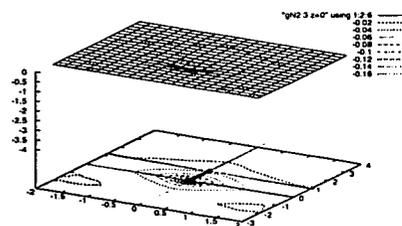


Figura 6.  $N_2$ . Caso 3, plano  $xy$ .

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /  $\text{Å}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas  $x$ ,  $y$  o  $z$  (todas ellas en  $\text{Å}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para amoniacol

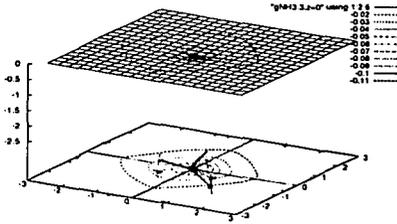


Figura 3.  $NH_3$ . Caso 3, plano  $xy$ .

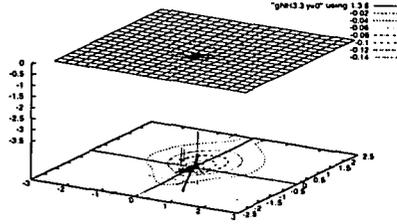


Figura 2.  $NH_3$ . Caso 3, plano  $xz$ .

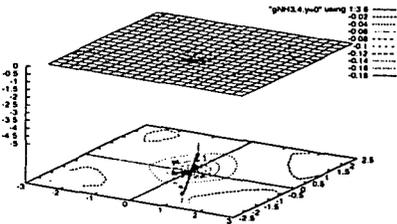


Figura 5.  $NH_3$ . Caso 4, plano  $xz$ .

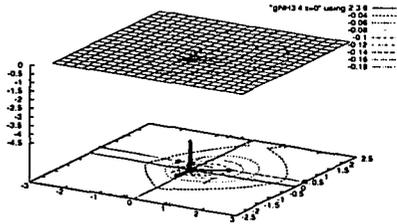


Figura 4.  $NH_3$ . Caso 4, plano  $yz$ .

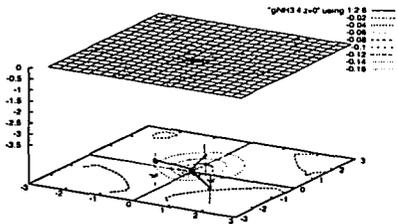


Figura 6.  $NH_3$ . Caso 4, plano  $xy$ .

<sup>1</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones / $\text{\AA}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas  $x$ ,  $y$  o  $z$  (todas ellas en  $\text{\AA}$ ), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para amoniaco<sup>1</sup>

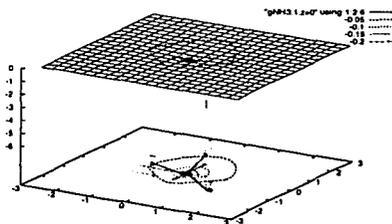


Figura 3.  $NH_3$ . Caso 1, plano xy.

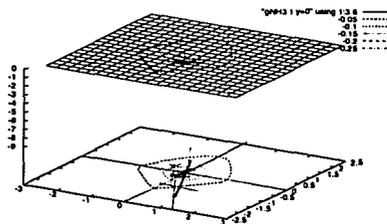


Figura 2.  $NH_3$ . Caso 1, plano xz.

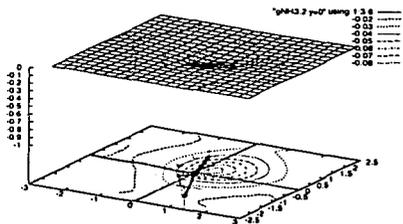


Figura 5.  $NH_3$ . Caso 2, plano xy.

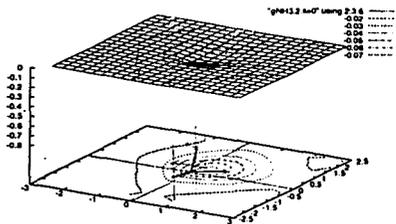


Figura 4.  $NH_3$ . Caso 2, plano xz.

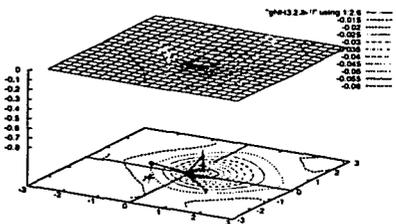


Figura 6.  $NH_3$ . Caso 2, plano xy.

<sup>1</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electronica (electrones / $\text{\AA}^3$ ). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en  $\text{\AA}$ ), segun sea el caso.

## Agujeros de intercambio para oxígeno<sup>†</sup>

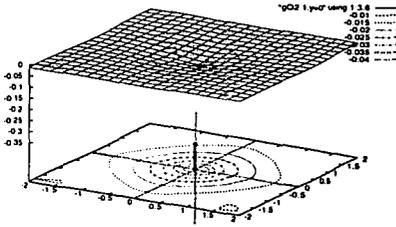


Figura 1. O<sub>2</sub>. Caso 1, plano xz.

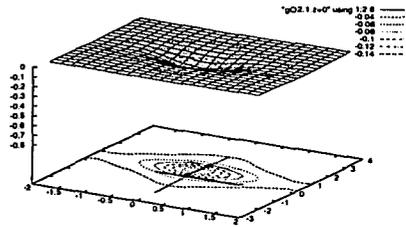


Figura 2. O<sub>2</sub>. Caso 1, plano xy.

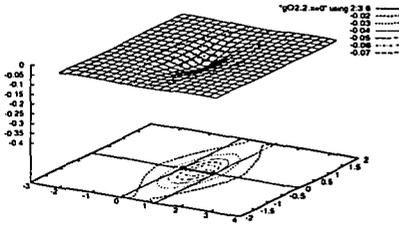


Figura 3. O<sub>2</sub>. Caso 2, plano yz.

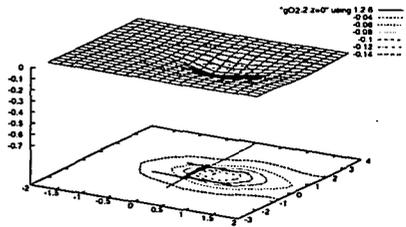


Figura 4. O<sub>2</sub>. Caso 2, plano xy.

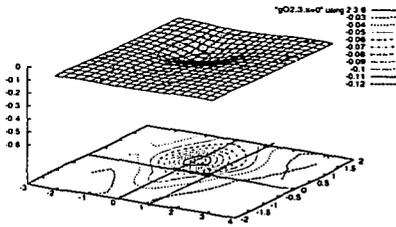


Figura 5. O<sub>2</sub>. Caso 3, plano yz.

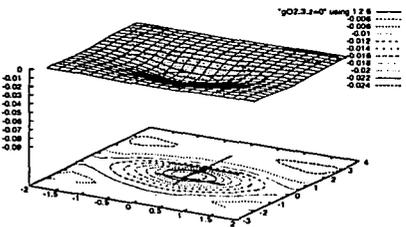


Figura 6. O<sub>2</sub>. Caso 3, plano xy.

<sup>†</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones / Å<sup>3</sup>). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en Å), según sea el caso.

## Agujeros de intercambio para Etano<sup>1</sup>

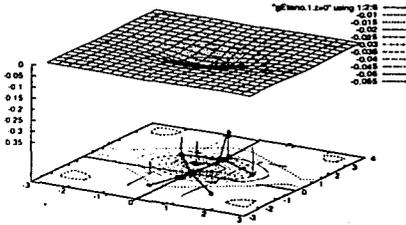


Figura 1. etano. Caso 1, plano xy.

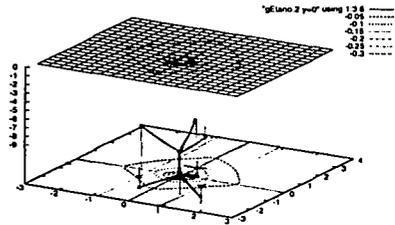


Figura 2. etano. Caso 2, plano xz.

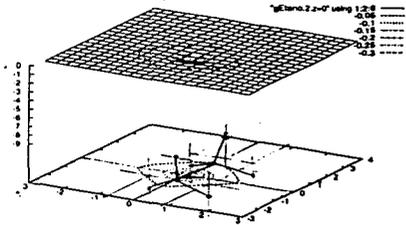


Figura 3. etano. Caso 2, plano xy.

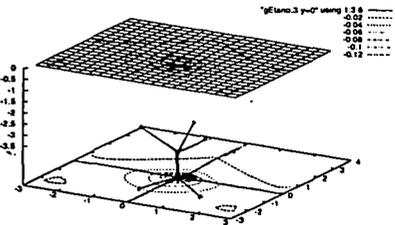


Figura 4. etano. Caso 3, plano xz.

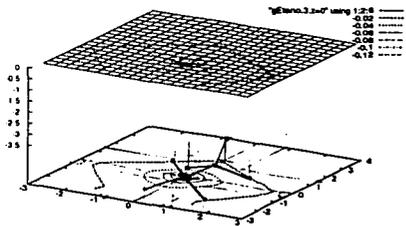


Figura 5. etano. Caso 3, plano xy.

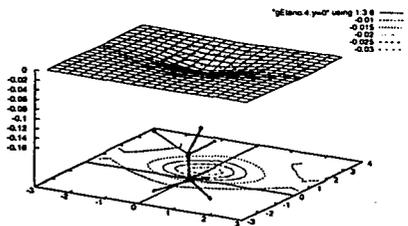


Figura 6. etano. Caso 4, plano xz.

<sup>1</sup> Unidades de las gráficas: El eje vertical corresponde al agujero de intercambio expresado en unidades de densidad electrónica (electrones /Å<sup>3</sup>). Los ejes del plano corresponden a las coordenadas x, y o z (todas ellas en Å), según sea el caso.

## Referencias y Bibliografía

1. A. C. Cancio, M. Y. Chou, Randolph Q. Hood. Comparative study of density-functional theories of the exchange-correlation hole and energy in silicon. *Physical Review B* 2001;64:115112-1-115112-15.
2. Alan Aspuru Guzik, Raúl Perusquía Flores. Monte Carlo cuántico: Desarrollo de un paquete de software educativo y de investigación. México: UNAM, 2000.
3. Antonio C. Cancio, C. Y. Fong, J. S. Nelson. Exchange-correlation hole of the Si atom: A quantum Monte Carlo study. *Physical Review A* 2000;62(062507):1-13.
4. Axel D. Becke. Density-Functional thermochemistry. III. The role of the exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* 1993;98:5648-52.
5. Axel D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 1993;98(2):1 372-1 377.
6. B. L. Hammond, Peter James Reynolds, W. A. Lester. Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry. EUA: World Scientific Publishing Company, 1994.
7. Axel D. Becke. A new inhomogeneity parameter in density-functional theory. *Journal of Chemical Physics* 1998;109:2092-8.
8. David Feller. EMSL Gaussian Basis Set Order Form [Web Page]. Available at <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>.
9. Department of Chemistry Iowa State University. GAMESS user's guide [Web Page]. Available at <http://www.chemie.uni-dortmund.de/soft/manuals/GAMESS/intro.html>.
10. Donald A. McQuarrie. Quantum Chemistry. EUA: University Science Books, 1983.
11. George B. Arfken, Hans Weber, Hans-Jurgen Weber. Mathematical Methods for Physicists. EUA: Academic Press, 1995.  
Reprint: 4th Edition
12. Gordon's Research Group ISU. GAMESS [Web Page]. Available at <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>.
13. Gordon's Research Group ISU. Gamess pages [Web Page]. Available at <http://www.smps.ntu.edu.au/gamess/>.
14. Ira N. Levine. Quantum Chemistry. Prentice Hall PTR, 1999.  
Reprint: 5th edition
15. Jack Simmons, Jeff Nichols. Quantum Mechanics in Chemistry. EUA: Oxford University Press, Noviembre 1996.  
Reprint: 1st edition
16. Jan K. Labanowski. Simplified introduction to ab initio basis sets. Terms and notation. [Web Page]. Available at [http://www.chem.swin.edu.au/modules/mod8/jan\\_basis.html](http://www.chem.swin.edu.au/modules/mod8/jan_basis.html).
17. John P. Lowe. Quantum Chemistry. EUA: Harcourt Brace and Company, 1993.  
Reprint: 2nd edition
18. John P. Perdew, Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physica Review B* 1992;45(23):13 244-13 249.

19. John P. Perdew, Yue Wang. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *Physical Review B* 1992;46(20):12 947-12 954.
20. John P. Perdew, Kieron Burke, Yue Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B* 1996;54(23):16 533-16 539.
21. Kenneth Franklin F. Riley, S. J. Benece, M. P. Hobson. *Mathematical Methods for Physics and Engineering*. EUA: Cambridge University Press, 1997. Reprint: 1st edition
22. Kieron Burke, John P. Perdew, David C. Langreth. Is the local density approximation exact for short wave length fluctuations? *Physical Review Letters* 1994;73(9):1283-6.
23. Maziar Nekovee, W. M. C. Foulkes, R. J. Needs. Quantum Monte Carlo analysis of exchange and correlation in the strongly inhomogeneous electron gas. *Physical Review Letters* 2001;87(3):036401-1-036401-4.
24. Mel Levy, John P. Perdew. Tight bond and convexity constraint on the exchange-correlation energy functional in the low density limit, and other formal tests of generalized-gradient approximation. *Physical Review B* 1993;48(16):11 638-11 645.
25. Michael Springborg. Localizing the exchange hole. *Chemical Physics Letters* 1999;308:83-90.
26. Milton Abramowitz, Irene A. Stegun. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables*. EUA: Berman Associates, 1972.
27. O. Gunnarsson, M. Jonson, B. I. Lundqvist. Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Physical Review B* 1979;20:3136-64.
28. O. Gunnarsson, R. O. Jones. Total-energy differences: Sources of error in local-density approximations. *Physical Review B* 1985;31(12):7588-602.
29. O. Gunnarsson, M. Jonson, B. I. Lundqvist. Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Physical Review B* 1979;20(8):3136-64.
30. Pandeileimon Karafiloglou. Looking at chemical bonding from coulomb and exchange holes in NAOs. *J. Phys. Chem. A* 2001;105:4 524-4 534.
31. Parr R, Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
32. Per-Olov Lowdin. Quantum theory of many-particle systems. II. Study of the ordinary Hartree-Fock approximation. *Physical Review* 1955;97(6):1490-508.
33. R. O. Jones, O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* 1989;61:689-746.
34. Randolph Q. Hood, M. Y. Chou, A. J. Williamson, G. Rajagopal, R. J. Needs. Exchange and correlation in silicon. *Physical Review B* 1998;57(15):8 972-8 982.
35. Randolph Q. Hood, M. Y. Chou, A. J. Williamson, G. Rajagopal, R. J. Needs, W. M. C. Foulkes. Quantum Monte Carlo investigation of exchange and correlation in silicon. *Physical Review Letters* 1997;75(17):3350-3.
36. Richard F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. EUA: Oxford University Press, 1991.
37. Richard P Muller C. MQM++ Program Notes: Overlap Between Gaussian Functions [Web Page]. Available at <http://www.wag.caltech.edu/home/rpm/notes/mqm++/overlap/overlap.html>.

38. Sakurai J.J. Modern Quantum Mechanics. USA: Addison Wesley, 1994.
39. Springborg M, Perdew JP, Schmidt K. Phase space, density matrices, energy densities and exchange holes. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics 2001;215:1243-64.
40. Springer-Verlag. Correlation energies un the spin-density functional formalism. Theoretica Chimica Acta 1980;55:29-41.
41. NIST physics laboratory, physical reference data. Ground levels and ionization energies for the neutral atoms [Web page] Available at <http://physics.nist.gov/PhysRefData/IonEnergy/tblNew.html>
42. Ionization Energies, Electron Affinities and Electronegativities of the Elements. [Web page] Available at <http://www.tulane.edu/~bmitche/book/ietab.html>
43. Ionization Potentials and Electron Affinities. [Web page] Available at <http://www.chem.uidaho.edu/~honors/ionpot.html>

(Indice por palabras)