

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

Contribuciones aditivas y no aditivas en la energía de interacción de  
cúmulos de agua cíclicos  $(\text{H}_2\text{O})_n$   $n=3-6$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

P R E S E N T A

José Manuel Guevara Vela



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Dra. Pilar Rius de la Pola
Vocal	Dr. J. Jesús Hernández Trujillo
Secretario	Dr. Tomás Rocha Rinza
Primer Suplente	Dr. Carlos Federico Bunge Molina
Segundo Suplente	Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

---

Dr. Tomás Rocha Rinza  
Asesor de Tesis

---

José Manuel Guevara Vela  
Sustentante

Este trabajo se realizó en el Departamento de Físicoquímica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
1.1. Importancia del agua . . . . .	5
1.1.1. Importancia del agua para el sostenimiento de la vida . . . . .	6
1.1.2. Propiedades del agua . . . . .	6
1.2. Enlace por puente de hidrógeno . . . . .	9
1.3. Cooperatividad del enlace por puente de hidrógeno en cúmulos de agua . . . . .	11
<b>2. Objetivos</b>	<b>14</b>
<b>3. Marco teórico</b>	<b>16</b>
3.1. Generalidades . . . . .	16
3.1.1. Ecuación de Schrödinger . . . . .	17
3.2. Métodos de estructura electrónica . . . . .	20
3.2.1. Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	20
3.2.2. Teoría de perturbaciones de Rayleigh y Schrödinger . . . . .	24
3.2.3. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset . . . . .	29
3.2.4. Interacción cuadrática de configuraciones con excitaciones simples y dobles . . . . .	30
3.3. Átomos cuánticos interactuantes . . . . .	36
3.4. Componentes aditivos y no aditivos de la energía de interacción . . . . .	42
3.4.1. Energía de formación . . . . .	42
3.4.2. Contribuciones a la energía de interacción intermolecular . . . . .	42
3.4.3. Energía electrostática en un cúmulo molecular a partir de integrales mono y bielectrónicas . . . . .	44

<b>4. Detalles computacionales</b>	<b>47</b>
4.0.4. Cálculo de la energía electrostática . . . . .	48
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>51</b>
5.1. Bases y métodos . . . . .	51
5.2. Efectos cooperativos del enlace por puente de hidrógeno a partir de las energías ab inicio . . . . .	53
5.3. Efectos de la formación de nuevos EPHs sobre aquellos ya existentes en el sistema (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . . . . .	54
5.4. Energías de deformación e interacción . . . . .	57
5.5. Descomposición de la energía de interacción entre moléculas de agua: energías clásica y de intercambio . . . . .	59
5.6. Importancia de los primeros y segundos vecinos en los cúmulos (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> . . . . .	62
5.7. Interacciones intramoleculares . . . . .	66
<b>6. Conclusiones</b>	<b>68</b>
<b>7. Trabajo futuro</b>	<b>70</b>
<b>A. Efectos del método de estructura electrónica, base orbital y geometría de los     monómeros sobre el cálculo de la energía electrostática</b>	<b>72</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Importancia del agua

La importancia del agua en la vida diaria es incuestionable: la utilizamos en prácticamente cualquier aspecto de nuestras actividades, desde beber, cultivar alimentos, cocinar y bañarnos hasta producir bienes, generar energía eléctrica y transportarnos. Es tal la importancia del agua que ha sido considerada por múltiples civilizaciones como una deidad. Fue denominada Tláloc por los mexicas y Chaac por los antiguos mayas [1]. Los chinos de la antigüedad pensaron en el agua como uno de los elementos constituyentes del universo. Fue considerada como uno de los cuatro elementos primordiales por Empédocles, filósofo de la Grecia clásica, necesario para la vida y presente en todas las cosas [2]. A lo largo de la historia, el agua ha sido uno de los objetos de estudio que más han interesado a los pensadores del mundo, desde los chamanes, pasando por los alquimistas, hasta llegar a los químicos de la actualidad.

Para la ciencia actual, el agua sigue siendo un tópico de estudio importante. Por ejemplo, es uno de los gases atmosféricos que participan en la dinámica del calentamiento global [3] y su importancia en química es bien conocida [4–6]. Además, el tratamiento de aguas residuales constituye un problema práctico muy importante [7]. De manera inevitable, nuestro futuro y presente como humanidad depende en gran medida del agua, de la calidad y cantidad de ella que tengamos a nuestra disposición.

Por otro lado, la importancia del agua en química y biología reside en sus propiedades físicas y

químicas excepcionales. Sin embargo, a pesar de que el agua ha sido estudiada de manera mucho más extensa que cualquier otro líquido, sus propiedades macroscópicas y microscópicas están aún lejos de ser entendidas completamente [8, 9].

### 1.1.1. Importancia del agua para el sostenimiento de la vida

Es importante resaltar que la existencia de agua líquida, y en menor medida de sus formas sólida y gaseosa, es esencial para la existencia de la vida. El agua es la sustancia más abundante en los seres vivos, siendo en algunos casos hasta el 70 % de la masa total [10]. Los primeros organismos vivos en la Tierra surgieron en medio acuoso, y el curso de la evolución ha seguido un camino marcado por las propiedades de dicho medio [5].

Algunos ejemplos de la importancia del agua en procesos bioquímicos son [5, 10, 11]

- Es en medio acuoso donde se da el proceso de replicación del ácido desoxirribonucleico, paso indispensable en la reproducción celular de los seres vivos.
- La liberación de agua ordenada alrededor de una enzima favorece la formación del complejo enzima-sustrato.
- El agua solvata las sales en el organismo.
- La solución amortiguadora a base de carbonatos que permite la regulación del pH de las enzimas, ocurre en medio acuoso.
- El agua solubiliza compuestos anfipáticos <sup>1</sup> mediante la formación de micelas.

### 1.1.2. Propiedades del agua

Desde el punto de vista químico el agua es una sustancia que contiene un átomo de oxígeno unido a dos de hidrógeno mediante enlaces covalentes [10]. Algunas de las propiedades físicas y químicas del agua son:

---

<sup>1</sup>Los compuestos anfipáticos son aquellos que presentan en su estructura grupos polares y no polares simultáneamente, como los ácidos grasos.

## 1.1. IMPORTANCIA DEL AGUA

---

- Es transparente en la porción visible del espectro electromagnético. Por ello las plantas pueden llevar a cabo la fotosíntesis, cuando se encuentran sumergidas en agua.
- Posee altos puntos de fusión y ebullición para una molécula de bajo peso molecular [12]. Las temperaturas de fusión y ebullición aumentan con la masa molecular. Al graficar estas temperaturas en función del peso molecular para la serie de hidruros  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{H}_2\text{Te}$ , como se muestra en la Figura 1.1, se hace evidente que el comportamiento del agua no corresponde con el esperado.

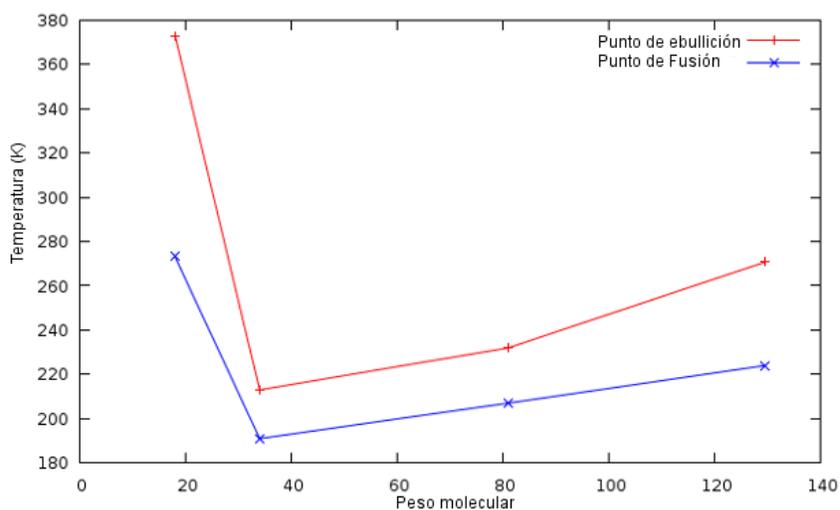


Figura 1.1: Gráfica que muestra los valores para los puntos de fusión y ebullición como función del peso molecular para los hidruros  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{H}_2\text{Te}$ . Los datos fueron tomados de la referencia [13].

- Tiene momento dipolar debido su estructura y a la diferencia de electronegatividades entre el oxígeno y el hidrógeno [14].
- Se disocia en iones hidronio e hidroxilo [15].
- Tiene un calor específico relativamente grande,  $4.1814 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ . Este valor es considerablemente mayor que el de muchas otras sustancias. Por ejemplo, el calor específico del hierro es  $0.8 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  [16]. El alto calor específico del agua le permite funcionar como un regulador térmico ambiental.

## 1.1. IMPORTANCIA DEL AGUA

---

- Uno de sus iones, el hidronio, posee una movilidad iónica anormalmente alta, resultante del mecanismo de migración de protón que se ilustra en la Figura 1.2 [17].

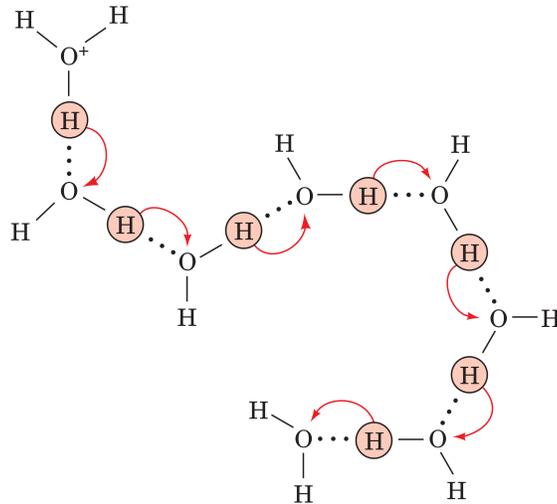


Figura 1.2: Diagrama del mecanismo de migración del ión hidronio en solución acuosa mediante el “salto de protones”, a través de una red de moléculas de agua [17].

- Alcanza su máxima densidad en forma líquida a 3.98 °C.
- Tiene un cambio de volumen de fusión negativo, lo que implica que el agua líquida es más densa que el hielo.
- Es un aislante eléctrico excelente. Sin embargo, si contiene iones se convierte en un conductor de corriente [14].
- Tiene un valor de entalpía de fusión grande, 333.55 kJ/K·g a 0 °C [13]. Dicho valor es mayor que el correspondiente a muchas sustancias<sup>2</sup>.
- Posee un alto valor de tensión superficial (72.75 mN/m a 20 °C) debido a la fuerte cohesión de sus moléculas.

---

<sup>2</sup>Una excepción importante es el amoníaco.

## 1.2. Enlace por puente de hidrógeno

Las propiedades del agua se deben en última instancia a las interacciones de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a través de los llamados enlaces por puente de hidrógeno (EPH) que se ilustran en la Figura 1.3. Es el entramado de EPHs lo que provoca que el agua sea un sistema en el cual exista una cohesión poco común entre sus moléculas [9].

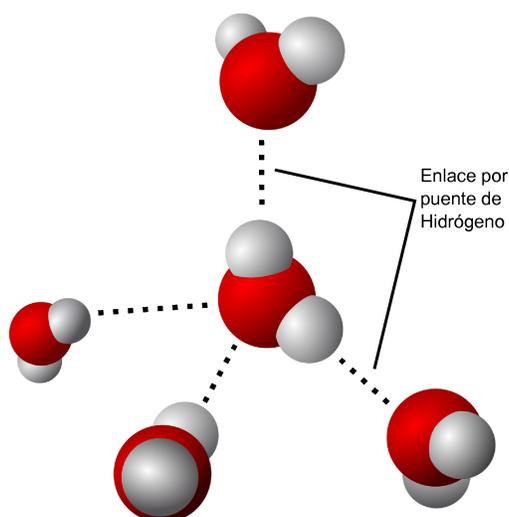


Figura 1.3: La molécula de agua en el centro forma cuatro enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas adyacentes. En dos de estas interacciones funge como donador y en dos como aceptor de protón.

El EPH fue descubierto hace más de cien años. Sin embargo, el hallazgo de esta interacción no puede ser atribuido a un único autor, ni existe una publicación que pueda ser considerada como fuente original. Publicaciones especializadas en las cuales se desarrollaron ideas relevantes acerca del EPH comenzaron a aparecer a finales del siglo XIX, principalmente en literatura inglesa y alemana, pero la relevancia del EPH aún no era reconocida [18]. Estudios más elaborados y conceptos en general más claros fueron publicados a partir de 1920 [18]. El primero en utilizar el término enlace de hidrógeno fue Pauling en 1931 [19]. Hacia el final de la década de 1930, se estableció una explicación clásica del EPH, que lo consideraba como un fenómeno que podía ser descrito en términos puramente electrostáticos, pues en su mayoría los ejemplos encontrados eran de interacciones débiles. Actualmente esta idea ha sido sustituida; dado el elevado número de ejemplos de EPHs de mayor energía

nos hemos dado cuenta que es necesario considerar también otras fuerzas.

El EPH se clasifica como una interacción de mediano alcance: se presenta a separaciones mayores que las interacciones covalentes y es, por regla general, más débil que éstas, pero a la vez es más fuerte y más cercano que las interacciones de largo alcance, como las fuerzas de van der Waals [14].

En 2011, la IUPAC definió al EPH como:

El enlace por puente de hidrógeno es una interacción atractiva entre una molécula o fragmento molecular X-H y un átomo A en la misma u otra molécula, en la cual X es más electronegativa que H y existe evidencia de la formación de un enlace. [20]

Otra definición de EPH propuesta por Steiner [18] es

Una interacción X-H...A se llamará enlace por puente de hidrógeno si 1) constituye un enlace local y 2) X-H funge como un donador de protón hacia A.

Un esquema de lo anterior puede apreciarse en la Figura 1.4. Esta forma de describir al EPH es lo suficientemente amplia como para incluir el amplio espectro de fenómenos en los que éste se puede presentar. La definición de Steiner es igualmente válida para los EPH más simples, aquellos en los cuales el donador X posee un solo hidrógeno capaz de interactuar y el aceptor A tiene únicamente un par de electrones disponibles para formar el enlace [21], hasta para interacciones más complejas como los EPHs involucrados en el plegamiento de proteínas.



Figura 1.4: Esquema de un puente de hidrógeno donde R y R' pueden ser cualquier elemento o grupo funcional, inclusive partes de la misma molécula.

Un ejemplo de moléculas aceptoras y donadoras en la formación de un EPH se muestra en la Figura 1.3. La direccionalidad y la fuerza de la interacción intermolecular que se da en un EPH, así como la capacidad del agua para actuar al mismo tiempo como doble aceptor y donador de protones complica el estudio teórico de los cúmulos de agua con respecto a otros sistemas más sencillos [22].

### 1.3. COOPERATIVIDAD DEL ENLACE POR PUENTE DE HIDRÓGENO EN CÚMULOS DE AGUA

---

Es en esta red de EPH, donde radica la dificultad para estudiar el agua desde un punto de vista microscópico. En ciertos modelos, el agua puede ser considerada como una red tridimensional de EPHs que abarca una gran variedad de ángulos y distancias entre las distintas moléculas [9].

### 1.3. Cooperatividad del enlace por puente de hidrógeno en cúmulos de agua

Un aspecto a destacar de un EPH es que éste se puede ver afectado por la presencia de otros EPHs dentro del mismo sistema electrónico. Se dice que dicha afectación se comporta de manera cooperativa si la formación del primer EPH favorece la de otros y viceversa.

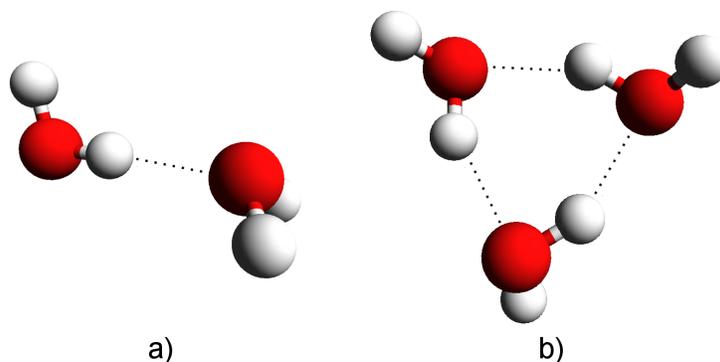


Figura 1.5: a) Dímero y b) trímero de agua.

Considérese como un ejemplo de efecto cooperativo de EPH, la redistribución electrónica en las moléculas de agua como consecuencia de la formación del EPH en el dímero de agua mostrado en la Figura 1.5 a). De acuerdo con la definición de Steiner, existe una cesión incipiente de un protón de la molécula de la izquierda hacia la de la derecha con una concomitante donación de densidad electrónica en el sentido inverso. Dicha transferencia de electrones puede ser relacionada con la participación de uno de los pares electrónicos del átomo de oxígeno de la molécula de agua aceptora del protón. El desplazamiento de carga involucrado en la formación de  $(\text{H}_2\text{O})_2$  implica que la molécula resultante que funge como donadora del protón tenga un ligero exceso de carga negativa, lo cual la hace una mejor aceptora de protón que una molécula de agua aislada en la formación de

### 1.3. COOPERATIVIDAD DEL ENLACE POR PUENTE DE HIDRÓGENO EN CÚMULOS DE AGUA

un EPH. A su vez, los hidrógenos de la molécula aceptora de protón son más ácidos que los de una molécula de agua en el vacío y por ende más susceptibles de interactuar con otras especies mediante EPH. Esta discusión constituye una racionalización del hecho que los EPHs del sistema  $(\text{H}_2\text{O})_3$  sean más fuertes que el de  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Otra evidencia de los efectos cooperativos del EPH en cúmulos de agua es el acercamiento de los átomos de oxígeno conforme crece el tamaño del cúmulo como se muestra en la Figura 1.6.

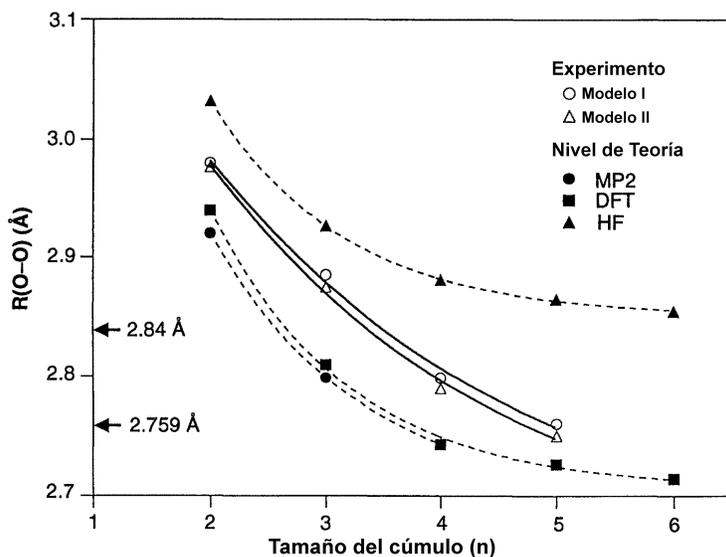


Figura 1.6: Distancia entre átomos de oxígeno en cúmulos de agua pequeños como función del tamaño del cúmulo molecular, obtenidos experimentalmente y calculados en 3 niveles de teoría distintos por Liu et al. [22].

En general, la adición de una molécula de agua a un cúmulo generará cambios en las geometrías internas de cada monómero, así como redistribuciones en la estructura electrónica de cada subunidad [21]. Tomando en cuenta estas perturbaciones sufridas por las moléculas que forman el dímero original, es razonable asumir que la habilidad de éstas para formar un nuevo EPH es alterada por su participación en el primer EPH. [23].

Este problema ha sido de interés de la química teórica desde sus inicios. La descripción del EPH y de los cúmulos que se generan por acción de éste ha sido [24, 25] y sigue siendo [26] una tarea de sumo interés.

*1.3. COOPERATIVIDAD DEL ENLACE POR PUENTE DE HIDRÓGENO EN CÚMULOS DE AGUA*

---

## Capítulo 2

### Objetivos

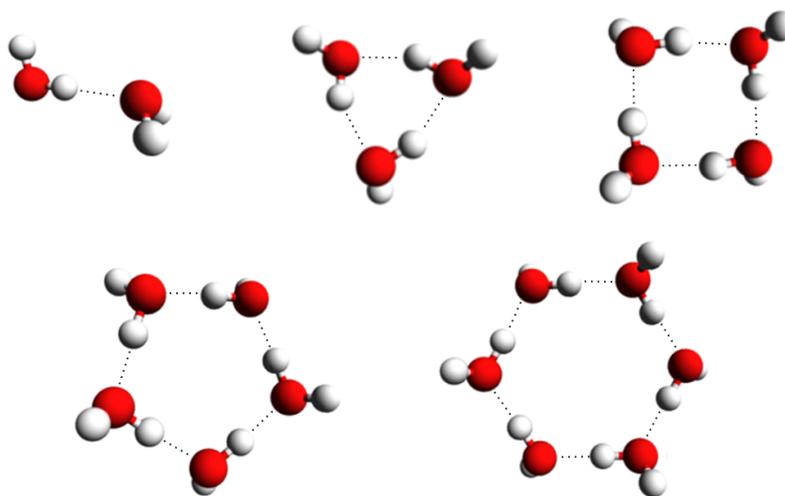


Figura 2.1: Cúmulos de agua  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , donde  $n=2-6$ . Todos los sistemas presentados con excepción del dímero poseen estructura de anillo.

En vista de la importancia de los efectos cooperativos del EPH en el agua, se propone una tesis cuyo objetivo es obtener información acerca de estos efectos en cúmulos de agua pequeños, mediante una descomposición de la energía de formación para cada uno de estos sistemas. Dicha partición se hará con base en el método de átomos cuánticos interactuantes (IQA, por sus iniciales en inglés) y el cálculo de energías electrostáticas utilizando integrales mono y bielectrónicas. Los sistemas de agua a estudiar son aquellos comprendidos entre el dímero y el hexámero de agua, éste último en

---

configuración de anillo, como se muestra en la Figura 2.1.

Puntualmente, los objetivos del presente trabajo son:

- Determinar el efecto de la existencia de un EPH previo sobre la formación de EPHs subsecuentes en cúmulos de agua pequeños.
- Explicar los efectos cooperativos del EPH en los sistemas de la Figura 2.1 a través de una partición de su energía de formación, en sus diferentes componentes bajo el método de IQA.
- Establecer cuales son los componentes de la energía de interacción más relevantes en los EPHs de  $(\text{H}_2\text{O})_n$  donde  $n=2-6$ .

La hipótesis central dentro del presente trabajo es que los efectos cooperativos por puente de hidrógeno se verán reflejados en una mayor interacción entre las moléculas de agua conforme aumenta el tamaño del cúmulo

## Capítulo 3

# Marco teórico

En este capítulo se abordan de manera breve los fundamentos de los métodos químico-cuánticos utilizados en la realización de este trabajo. Entre estos se incluyen los métodos de estructura electrónica conocidos como Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset a segundo orden (MP2), e interacción cuadrática de configuraciones con excitaciones simples y dobles (QCISD, por sus iniciales en inglés). Asimismo, se considera el método de IQA, el cuál será utilizado para analizar los efectos cooperativos en EPHs en cúmulos de agua pequeños. Finalmente, se establecerá la partición en componentes aditivas y no aditivas en interacciones no covalentes usada en esta tesis.

### 3.1. Generalidades

La mecánica cuántica es una de las teorías angulares de la física del siglo XX, la cuál ha sido utilizada en el estudio de los fenómenos ocurridos a nivel microscópico para los cuales la mecánica newtoniana no puede proporcionar una explicación adecuada. A pesar del éxito de la mecánica cuántica, la interpretación de sus resultados ha llevado a una variedad de controversias: ¿qué significan los resultados y ecuaciones desde un punto de vista físico? Esta pregunta tiene múltiples respuestas, ninguna de ellas concluyente. En palabras de Richard Feynman “*I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics*”.

Sin embargo, las aplicaciones de la mecánica cuántica en la ciencia, y en particular en la química,

parten de un punto de vista mucho más pragmático, asumiendo como eje central a  $\psi$ , la función de onda, de la que se asume contiene toda la información referente al sistema de estudio, y a  $|\psi|^2$ , como una densidad de probabilidad de la posición de las partículas del sistema de interés.

### 3.1.1. Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo tiene la forma<sup>1</sup>

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad (3.1)$$

que es análoga a las ecuaciones clásicas utilizadas para describir el movimiento ondulatorio, con la diferencia que ésta es una ecuación de valores propios. En la práctica, muchos problemas de interés químico (entre ellos los estudiados en el presente trabajo) pueden ser abordados desde la perspectiva de funciones de onda de estados estacionarios [27], pues no es necesaria una descripción detallada de fenómenos dependientes del tiempo. Además, nuestro interés se centra primordialmente en la energía del sistema,  $E$ , la cual se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.2)$$

donde el hamiltoniano,  $\hat{H}$ , de un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones es<sup>2</sup>:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (3.3)$$

donde  $A$  y  $B$  son etiquetas para los núcleos e  $i$  y  $j$  denotan los electrones del sistema. Asimismo,  $Z_X$  denota la carga del núcleo  $X$  y  $r_{iA}$ ,  $r_{ij}$  y  $r_{AB}$  las distancias entre núcleo y electrón, electrones y núcleos, respectivamente. Los primeros dos términos del lado derecho de la ecuación (3.3) se asocian a la energía cinética de electrones y núcleos, respectivamente. Los tres últimos términos representan, en el orden en el que están escritos, a las interacciones núcleo-electrón, electrón-electrón y núcleo-núcleo.

La ecuación (3.2) tiene varias soluciones posibles. Sin embargo, las únicas físicamente aceptables, correspondientes a ciertos valores de la energía, son aquellas que satisfacen ciertas condiciones, en

---

<sup>1</sup>Las unidades usadas a lo largo de este capítulo son unidades atómicas.

<sup>2</sup>En este hamiltoniano se ignora el espín y otros efectos relativistas.

las cuales  $\psi$  debe ser [28]:

1. Cuadrática integrable. Esto implica que  $|\psi| = 0$  en las fronteras del sistema.
2. Una función univaluada.
3. Continua.
4. Antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones cualesquiera.

El siguiente paso para simplificar la ecuación (3.2) se basa en la observación que los electrones y los núcleos se mueven a velocidades completamente dispares; esto se explica porque los núcleos son muchísimo más pesados que los electrones (del orden de miles de veces) por lo que puede afirmarse en una primera aproximación que los electrones adaptan su movimiento al de los núcleos instantáneamente. Una consecuencia de esto es poder describir a los electrones moviéndose en el campo producido por los núcleos fijos [29], lo que se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer. De este modo, se puede escribir

$$\hat{H}_{\text{elec}}\psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}\psi_{\text{elec}}, \quad (3.4)$$

de manera que el hamiltoniano y la función de onda dependan explícitamente de las coordenadas de posición y de espín de los electrones y paramétricamente de las posiciones de los núcleos. Más específicamente,

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3.5)$$

donde  $Z_X$  es el número atómico del núcleo  $X$ , mientras que los índices  $i, j, A$  y  $B$  tienen el mismo significado que en la ecuación (3.3). En una notación alternativa, utilizada a lo largo de éste trabajo,  $\hat{H}_{\text{elec}}$  se puede reescribir cómo

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{h} + \hat{g} + \hat{h}_{\text{nuc}}, \quad (3.6)$$

donde  $h_{\text{nuc}}$  es la repulsión entre los núcleos fijos

$$h_{\text{nuc}} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3.7)$$

Por su parte, los operadores monoelectrónicos ( $\hat{h}$ ) y bielectrónicos ( $\hat{g}$ ) del lado derecho de la ecuación (3.6) se pueden escribir utilizando el formalismo de segunda cuantización como

$$\hat{h} = \sum_{PQ} h_{PQ} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q, \quad (3.8)$$

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S \hat{a}_Q \quad (3.9)$$

siendo  $\hat{a}_P^\dagger$  y  $\hat{a}_R^\dagger$  y  $\hat{a}_S$  y  $\hat{a}_Q$  operadores de creación y aniquilación, respectivamente, y donde

$$h_{PQ} = \int \chi_P^*(\mathbf{x}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \right) \chi_Q(\mathbf{x}) d\mathbf{r}, \quad (3.10)$$

$$g_{PQRS} = \int \int \frac{\chi_P^*(\mathbf{x}_1) \chi_Q(\mathbf{x}_1) \chi_R^*(\mathbf{x}_2) \chi_S(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (3.11)$$

y  $\chi_P$ ,  $\chi_Q$ ,  $\chi_R$  y  $\chi_S$  indican espín orbitales tanto ocupados como virtuales.

Por otro lado, bajo la consideración que  $\hat{H}_{elec}$  no depende explícitamente del espín se puede escribir que

$$\hat{h} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq}, \quad (3.12)$$

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \hat{e}_{pqrs}, \quad (3.13)$$

donde

$$\hat{E}_{pq} = \hat{a}_{p\alpha}^\dagger \hat{a}_{q\alpha} + \hat{a}_{q\beta}^\dagger \hat{a}_{p\beta}, \quad (3.14)$$

$$\hat{c}_{pqrs} = \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps}, \quad (3.15)$$

$$h_{pq} = \int \phi_p^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \right) \phi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.16)$$

$$g_{pqrs} = \int \int \frac{\phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_s(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.17)$$

y  $\phi_p$ ,  $\phi_q$ ,  $\phi_r$  y  $\phi_s$  denotan orbitales espaciales, sin importar si estos son ocupados o virtuales.

En la expresión (3.5) se omiten las partes correspondientes a la energía cinética de los núcleos. La solución para (3.4) es la función de onda  $\psi_{\text{elec}}$  que se asocia con la energía electrónica  $E_{\text{elec}}$ .

A pesar de haber hecho ya algunas aproximaciones, la ecuación (3.4) sigue siendo muy difícil de resolver. El desarrollo de métodos para encontrar soluciones aproximadas a dicha ecuación ha sido el trabajo de muchos químicos cuánticos desde hace casi cien años. En la siguiente sección se presentará un breve resumen de los métodos para encontrar soluciones a  $\psi_{\text{elec}}$  utilizados en el presente trabajo.

## 3.2. Métodos de estructura electrónica

La ecuación de Schrödinger no tiene una solución exacta salvo para los sistemas hidrogenoides. Para sistemas electrónicos, átomos y moléculas, más complejos es necesario recurrir a diversos métodos para obtener aproximaciones a las funciones de onda exactas de los estados electrónicos de interés. A continuación, se discute la aproximación de HF que constituye el punto de partida del resto de los métodos de estructura electrónica utilizados en esta tesis.

### 3.2.1. Aproximación de Hartree-Fock

Dentro de los métodos de estructura electrónica que parten de primeros principios, la aproximación de Hartree-Fock es el más sencillo [30]. Se denomina como aproximación de Hartree-Fock al método desarrollado primeramente en 1926 por D. R. Hartree para solucionar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo a partir de principios físicos fundamentales, sin recurrir a

parámetro empírico alguno. Sin embargo, en 1930 V. Fock demostró que este desarrollo no respetaba el principio de antisimetría de la función de onda y propuso el uso de determinantes de Slater (SD, por sus iniciales en inglés). El método de HF consiste en encontrar una aproximación a la función de onda del estado basal en forma de un SD, o de manera más general en forma de una función de configuración de estado (CSF, por sus iniciales en inglés). En efecto, en la aproximación de HF, la función de onda y la energía son optimizadas a partir de variaciones sobre una base de espín orbitales. Esto significa que la función de onda puede ser escrita, utilizando la notación de segunda cuantización, como

$$|\text{HF}\rangle = \exp(-\hat{K}) |0\rangle, \quad (3.18)$$

donde  $|0\rangle$  es una configuración de referencia,  $\hat{K}$  es un operador antihermitiano ( $\hat{K}^\dagger = -\hat{K}$ ) y  $\exp(-\hat{K})$  es un operador que lleva a cabo transformaciones unitarias sobre la base de espín orbitales. El operador antihermitiano  $\hat{K}$  puede ser reescrito de una manera más general como

$$\hat{K} = \sum_{PQ} K_{PQ} a_P^\dagger a_Q, \quad (3.19)$$

donde  $K_{PQ}$  son los elementos de una matriz antihermitiana  $\mathbf{K}$  ( $\mathbf{K}^\dagger = -\mathbf{K}$ ) y la suma se realiza sobre todos los pares de espín orbitales. La función de onda HF del estado basal se obtiene minimizando la energía respecto a los parámetros de rotaciones orbitales:

$$E_{\text{HF}} = \min_{\mathbf{K}} \langle \text{HF} | \hat{H} | \text{HF} \rangle. \quad (3.20)$$

Debido a que los parámetros  $K_{PQ}$  aparecen de manera no lineal en la expresión de la energía, es necesario utilizar un procedimiento iterativo para determinar el estado  $|\text{HF}\rangle$ . Esta función de onda equivale a un producto antisimétrico de espín orbitales  $\chi_P$  donde cada electrón se comporta como una partícula independiente, pero sujeta a la correlación de Fermi<sup>3</sup>.

En principio, la optimización de la función de onda puede ser llevada a cabo utilizando métodos de análisis numéricos comunes, sin embargo, en la práctica es mejor usar un esquema alternativo

---

<sup>3</sup>La correlación de Fermi se refiere a la imposibilidad de que dos electrones con la misma coordenada de espín ocupen el mismo punto en el espacio.

que refleje de alguna manera los componentes físicos del estado representado por  $|\text{HF}\rangle$ . Dicha alternativa es el método de campo autoconsistente (SCF, por sus iniciales en inglés), el cual se describe a continuación.

### Método de campo autoconsistente

La función de onda  $|\text{HF}\rangle$ , es decir, el SD o la CSF que satisface la expresión (3.20), puede determinarse al solucionar un conjunto de ecuaciones de Schrödinger monoeléctricas

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{x}_1)\chi_P(\mathbf{x}_1) &= -\frac{1}{2}\nabla^2\chi_P(\mathbf{x}_1) - \sum_{A=1} \frac{Z_A}{r_{A1}}\chi_P(\mathbf{x}_1) \\ &+ \sum_I \int \frac{\chi_I^*(\mathbf{x}_2)\chi_I(\mathbf{x}_2)}{r_{12}}\chi_P(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_2 - \int \frac{\chi_I^*(\mathbf{x}_2)\chi_P(\mathbf{x}_2)}{r_{12}}\chi_I(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_2 \\ &= \epsilon_P\chi_P(\mathbf{x}_1), \end{aligned} \quad (3.21)$$

donde  $\chi_P(\mathbf{x}_1)$  es un espín orbital y el índice  $I$  denota espín orbitales ocupados. La representación de  $\widehat{\mathcal{F}}$  en segunda cuantización es

$$\widehat{f} = \sum_{PQ} \mathcal{F}_{PQ} a_P^\dagger a_Q, \quad (3.22)$$

donde

$$\mathcal{F}_{PQ} = \int \chi_P^*(\mathbf{x}_1)\widehat{\mathcal{F}}\chi_Q(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_1. \quad (3.23)$$

El operador de Fock retiene la parte del hamiltoniano correspondiente a un solo electrón, pero la correspondiente a la interacción entre dos electrones es sustituida por un potencial efectivo monoeléctrico de Fock

$$\widehat{V} = \sum_{PQ} V_{PQ} a_P^\dagger a_Q, \quad (3.24)$$

donde

$$V_{PQ} = \sum_I (g_{PQII} - g_{PIIQ}). \quad (3.25)$$

En las expresiones (3.24) y (3.25)  $g_{PQRS}$  representa integrales bielectrónicas, dadas por la ecuación (3.11), y el índice  $I$  corre sobre todos los espín orbitales ocupados mientras que  $P$  y  $Q$  lo hacen sobre el conjunto completo de espín orbitales. El potencial de Fock dado en la ecuación (3.24) incorpora los efectos de repulsión coulombica entre los electrones como un promedio.

Las ecuaciones de Fock, expresión (3.21), se resuelven diagonalizando la matriz de Fock, cuyos elementos están dados en la ecuación (3.23). Los vectores propios resultantes son los coeficientes de los espín orbitales canónicos en términos de la base orbital y las energías correspondientes son los valores propios de la matriz de Fock. Por la forma en que se define esta matriz, en función de sus propios eigenvectores<sup>4</sup>, la única forma de obtener tanto los espín orbitales canónicos como sus energías es mediante un procedimiento iterativo donde la matriz es reconstruida repetidamente hasta que los espín orbitales generados sean iguales a aquellos con los que se forma la matriz. Este proceder es conocido como el método SCF aplicado a HF. La función de onda obtenida por dicho método es llamada a su vez función de onda SCF de HF.

En resumen, en la representación canónica de HF, es decir, en la representación diagonal de la matriz de Fock, un electrón ocupa un espín orbital de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli<sup>5</sup>, y se mueve en el campo generado por los núcleos estáticos y por la distribución de carga promedio de los electrones restantes [29].

Es importante notar que el estado obtenido por HF es invariante a las transformaciones unitarias entre los espín orbitales ocupados, luego se puede decir que los orbitales canónicos de HF son únicamente una elección, entre un número infinito, de espín orbitales para el estado optimizado de  $N$  partículas.

#### Correlación electrónica

---

<sup>4</sup>El potencial de Fock depende de los orbitales ocupados como se indica en las ecuaciones (3.24) y (3.25).

<sup>5</sup>Los efectos de la antisimetría de la función de onda se consideran mediante el operador de intercambio

$$\hat{K}\chi_P(\mathbf{x}_1) = \sum_I \int \frac{\chi_I^*(\mathbf{x}_2)\chi_P(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} \chi_I(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2. \quad (3.26)$$

El término correlación electrónica se refiere a los efectos que sufre un electrón por la presencia de otros en un átomo o una molécula, principalmente a aquellos debidos a la repulsión instantánea entre ellos [29]. Dado que en la aproximación de HF el movimiento de dos electrones con coordenadas de espín distintas es independiente el uno del otro, se dice que el método no es correlacionado. Para un estado electrónico de HF dado podemos definir la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta en el límite no relativista, la cual en la práctica es aproximada por el método de interacción de configuraciones completa (FCI, por sus iniciales en inglés) y la energía de HF del sistema electrónico, ambos calculados en una base completa [30]

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}}. \quad (3.27)$$

En la práctica se utilizan bases incompletas, por lo que al hablar de correlación electrónica se debe especificar la base utilizada para calcularla.

#### 3.2.2. Teoría de perturbaciones de Rayleigh y Schrödinger

Aún cuando el método de HF es una buena aproximación a la descripción de un sistema electrónico ésta puede ser mejorada, salvo en el caso de que constituya una solución exacta, como es en el átomo de hidrógeno. Una de estas correcciones consiste en la aplicación de la teoría de perturbaciones sobre los planteamientos de HF. Esta idea ha sido particularmente exitosa en forma de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP), la cual representa una aproximación al problema de la correlación electrónica [30]

El método MP se basa en la teoría de perturbaciones no degenerada de Rayleigh y Schrödinger (RS) cuyos fundamentos para niveles energéticos no degenerados se presentan a continuación. Para comenzar, supóngase que se tiene un sistema que está descrito por un hamiltoniano,  $\hat{H}$ , independiente del tiempo, y que se desea resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i. \quad (3.28)$$

También considérese que se conoce un hamiltoniano  $\hat{H}^0$ , que es ligeramente distinto a  $\hat{H}$

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \widehat{H}^p, \quad (3.29)$$

donde  $\widehat{H}^p$  es un término presumiblemente pequeño y que se conocen los eigenvalores y las eigenfunciones de  $\widehat{H}^0$

$$\widehat{H}^0 \psi_i^{(0)} = E_i^0 \psi_i^{(0)}. \quad (3.30)$$

El sistema descrito por  $\widehat{H}$  se denomina como “perturbado” y a aquél por  $\widehat{H}^0$  como “sin perturbar”. La teoría de perturbaciones de RS consiste en obtener los eigenvalores y eigenfunciones de  $\widehat{H}$  en términos de los de  $\widehat{H}^0$  [31]. Para ello, se aplica la perturbación gradualmente para producir un cambio continuo, de modo que la ecuación (3.29) se reescriba como

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \lambda \widehat{H}^p, \quad (3.31)$$

donde  $\lambda$  va desde 0, el sistema sin perturbar, hasta 1, el sistema perturbado. La sustitución de la expresión (3.31) en la ecuación (3.28) conduce a

$$\widehat{H} \psi_i = (\widehat{H}^0 + \lambda \widehat{H}^p) \psi_i = E_i \psi_i. \quad (3.32)$$

La sustitución de las series de Taylor en  $\lambda$  de las eigenfunciones y los eigenvalores de  $\widehat{H}$  [31]

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots + \lambda^k E_i^{(k)} + \dots, \quad (3.33)$$

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_i^{(k)} + \dots, \quad (3.34)$$

en la ecuación (3.32) da lugar a

$$(\widehat{H}^0 + \lambda \widehat{H}^p)(\psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots) = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots)(\psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots), \quad (3.35)$$

donde  $\psi_i^{(k)}$  y  $E_i^{(k)}$  se denominan como *correcciones de orden k* a la función de onda y a la energía respectivamente. Es de esperar, que para perturbaciones pequeñas, debe ser suficiente tomar únicamente los primeros términos de esta expansión para aproximarse a la solución exacta del problema

en cuestión.

Si se pide la condición llamada *normalización intermedia*

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i \rangle = 1, \quad (3.36)$$

entonces, la sustitución de la ecuación (3.34) en la expresión (3.36) lleva a

$$1 = \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle + \dots . \quad (3.37)$$

El teorema de unicidad en series de potencias [32] implica que los coeficientes de  $\lambda$  para la misma potencia a cada lado de la ecuación (3.37) deben ser idénticos. Igualando dichos coeficientes se llega a

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = 1, \quad (3.38)$$

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.39)$$

lo que implica que la función de onda de orden cero es ortogonal a las correcciones de orden uno y superiores a la función de onda.

Para obtener expresiones de  $\psi_i^{(k)}$  y  $E_i^{(k)}$ , primero se multiplican ambos lados de la ecuación (3.35) por  $\psi_i^{(0)*}$  y se integra sobre todo el espacio, para luego separar los coeficientes de cada potencia de  $\lambda$ . Para los exponentes de  $\lambda$  menores a 3 se obtiene

$$\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad (3.40)$$

$$\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^1 | \psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(1)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad (3.41)$$

$$\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_i^{(2)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^1 | \psi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle + E_i^{(1)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(2)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (3.42)$$

La consideración de las ecuaciones (3.38) y (3.39), así como de los siguientes brackets

$$\langle \psi_i^{(0)} | \widehat{H}^0 | \psi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = 0, \quad (3.43)$$

$$\langle \psi_i^{(0)} | \widehat{H}^0 | \psi_i^{(2)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle = 0, \quad (3.44)$$

$$(3.45)$$

permite simplificar significativamente las expresiones (3.40), (3.41) y (3.42) resultando en

$$E_i^{(0)} = \langle \psi_i^{(0)} | \widehat{H}^0 | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad (3.46)$$

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad (3.47)$$

$$E_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(1)} \rangle. \quad (3.48)$$

Las ecuaciones (3.46), (3.47) y (3.48) implican que para obtener la corrección a la energía de orden  $k$  es necesario únicamente conocer la corrección de orden  $k - 1$  de la función de onda. Sin embargo, es posible demostrar que  $\psi_i^{(k)}$  determina las correcciones a la energía hasta el orden  $2k + 1$  [31].

El siguiente paso consiste en la determinación de la corrección de la función de onda a primer orden. Para ello, se consideran los coeficientes de  $\lambda$  elevado a la primera potencia en la ecuación (3.35)

$$\widehat{H}^0 \psi_i^{(1)} + \widehat{H}^P \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(0)}. \quad (3.49)$$

Cuando se integra en todo el espacio tras una multiplicación por  $\psi_m^{(0)*}$  se obtiene

$$\langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^0 | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (3.50)$$

Al hacer un reordenamiento de la expresión anterior se llega a

$$\langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^0 | \psi_i^{(1)} \rangle - E_i^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (3.51)$$

Después de considerar la ecuación (3.30) y que  $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = \delta_{mi}$  se obtiene

$$(E_m^{(0)} - E_i^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(1)} \delta_{mi} - \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (3.52)$$

En el caso que  $m = i$ , el lado izquierdo de la ecuación anterior se hace cero y se recupera la expresión (3.47)

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (3.53)$$

$$= \int \psi_i^{(0)*} \widehat{H}^P \psi_i^{(0)} d\tau. \quad (3.54)$$

Por otro lado, si  $m \neq i$  entonces, al ser  $\delta_{mi} = 0$ , la ecuación (3.52) queda como

$$(E_i^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (3.55)$$

Al expresar  $|\psi_i^{(1)}\rangle$  como una combinación lineal del conjunto base  $\alpha = \{\psi_m^{(0)}\}$ , i.e. las funciones propias de  $\widehat{H}^{(0)}$ , se obtiene

$$\begin{aligned} |\psi_i^{(1)}\rangle &= \sum_m a_m |\psi_m^{(0)}\rangle \\ &= \sum_{m \neq i} |\psi_m^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle, \end{aligned} \quad (3.56)$$

donde  $i$  es excluido de la suma debido a la normalización intermedia, expresión (3.36). Las ecuaciones (3.55) y (3.56) implican

$$\begin{aligned} a_m &= \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle \\ &= \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} \quad \text{con } m \neq i, \end{aligned} \quad (3.57)$$

y por ende

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq i} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (3.58)$$

Un procedimiento análogo conduce a la corrección a segundo orden de la función de onda. La sustitución de la ecuación (3.58) en la expresión (3.48) conlleva a

$$E_i^{(2)} = \sum_{m \neq i} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} \langle \psi_i^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_m^{(0)} \rangle, \quad (3.59)$$

y dada la hermiticidad de  $\widehat{H}^P$ , la ecuación anterior implica que la corrección a segundo orden de la energía se puede escribir como

$$E_i^{(2)} = \sum_{m \neq i} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}^P | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})}. \quad (3.60)$$

### 3.2.3. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset

La teoría de MP se basa en la partición del hamiltoniano electrónico

$$\widehat{H}_{\text{elec}} = \widehat{f} + \widehat{\Phi} + h_{\text{nuc}}, \quad (3.61)$$

donde  $\widehat{f}$  es el operador de Fock (expresión (3.22)),  $h_{\text{nuc}}$  (ecuación (3.7)) es el término repulsivo internuclear y  $\widehat{\Phi}$  es el operador de fluctuación que equivale a la repulsión electrónica menos el potencial efectivo monoeléctrico de Fock,

$$\widehat{\Phi} = \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} a_P^\dagger a_R^\dagger a_S a_Q - \sum_{PQ} V_{PQ} a_P^\dagger a_Q. \quad (3.62)$$

Los estados electrónicos de orden cero son los SDs formados con los espín orbitales que satisfacen las ecuaciones de HF que se muestran en la expresión (3.21)

$$\widehat{f} |\text{SD}\rangle_i = \sum_j \epsilon_{ji} |\text{SD}\rangle_i, \quad (3.63)$$

donde  $\sum_j \epsilon_{ji}$  es la suma de las energías de los espín orbitales ocupados en  $|\text{SD}\rangle_i$ . Los estados de orden cero comprenden todos los determinantes de la expansión FCI formados a partir de los orbitales canónicos de HF.

La aplicación de la teoría MP al estado basal  $|\text{SD}\rangle_0 = |\text{HF}\rangle$  junto con las reglas de Condon-Slater[31] conducen a las expresiones para la energías de orden cero, de primero y de segundo orden

$$E_{\text{MP0}}^{(0)} = \langle \text{HF} | \hat{f} | \text{HF} \rangle = \sum_I \epsilon_I, \quad (3.64)$$

$$E_{\text{MP1}}^{(1)} = \langle \text{HF} | \hat{\Phi} | \text{HF} \rangle, \quad (3.65)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{MP2}}^{(2)} &= \sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \text{HF} | \hat{\Phi} | \text{SD} \rangle_j|^2}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}} \\ &= - \sum_{A>B, I>J} \frac{|g_{AIJB} - g_{AJBI}|^2}{\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_I - \epsilon_J}, \end{aligned} \quad (3.66)$$

donde  $A$  y  $B$  ( $I$  y  $J$ ) se refieren a espín orbitales virtuales (ocupados) de HF, y las integrales bielectrónicas  $g_{PQRS}$  están dadas por la expresión (3.11).

La energía HF equivale a la suma de la repulsión nuclear, las energías de orden cero y de primer orden del método de Møller-Plesset

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle \text{HF} | \hat{H} | \text{HF} \rangle \\ &= \langle \text{HF} | \hat{f} | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | \hat{\Phi} | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | h_{\text{nuc}} | \text{HF} \rangle \\ &= E_{\text{MP}}^{(0)} + E_{\text{MP}}^{(1)} + h_{\text{nuc}}, \end{aligned} \quad (3.67)$$

mientras que la corrección a esta energía por el método MP2 está dada por la expresión (3.66) con lo que se obtiene

$$\begin{aligned} E_{\text{MP2}} &= E_{\text{HF}} + E_{\text{MP}}^{(2)} \\ &= E_{\text{HF}} - \sum_{A>B, I>J} \frac{|g_{AIJB} - g_{AJBI}|^2}{\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_I - \epsilon_J}. \end{aligned} \quad (3.68)$$

### 3.2.4. Interacción cuadrática de configuraciones con excitaciones simples y dobles

Las ecuaciones utilizadas para el método QCISD pueden derivarse a partir de aquellas del método de cúmulos acoplados (CC, por sus iniciales en inglés) con excitaciones simples y dobles. Por ello,

este método será revisado a continuación.

### Cúmulos acoplados

La teoría CC es un método utilizado para describir sistemas de muchos cuerpos. Originalmente fue utilizada para estudiar problemas de física nuclear pero luego fue reformulada como un método para tomar en cuenta la correlación electrónica en átomos y moléculas. Algunos de los cálculos más precisos para moléculas pequeñas y medianas han sido llevados a cabo utilizando este método [33].

Las funciones de onda en los métodos HF ( $|\text{HF}\rangle$ ) y CC ( $|\text{CC}\rangle$ ) se relacionan mediante la expresión

$$|\text{CC}(\mathbf{t})\rangle = e^{\hat{T}(\mathbf{t})} |\text{HF}\rangle, \quad (3.69)$$

donde

$$\hat{T}(\mathbf{t}) = \hat{T}_1(\mathbf{t}) + \hat{T}_2(\mathbf{t}) + \hat{T}_3(\mathbf{t}) + \hat{T}_4(\mathbf{t}) + \dots, \quad (3.70)$$

y a su vez el operador  $\hat{T}_i(\mathbf{t})$  es una combinación lineal de operadores con rango de excitación<sup>6</sup>  $i$ . Por ejemplo,  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_2$  están dados por

$$\hat{T}_1(\mathbf{t}) = \sum_{IA} t_I^A a_A^\dagger a_I, \quad (3.72)$$

$$\hat{T}_2(\mathbf{t}) = \frac{1}{4} \sum_{IJAB} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J, \quad (3.73)$$

donde  $I$  y  $J$  denotan espín orbitales canónicos ocupados mientras que  $A$  y  $B$  indican espín orbitales virtuales. Los parámetros  $t_I^A$  y  $t_{IJ}^{AB}$  se denominan como amplitudes simples y dobles respectivamente.

---

<sup>6</sup>El rango de excitación de una cadena  $\hat{A}$  de operadores elementales de creación y aniquilación es

$$S = \frac{1}{2}(n_v^c + n_o^a - n_v^a - n_o^c), \quad (3.71)$$

donde  $n_v^c$  y  $n_o^c$  ( $n_v^a$  y  $n_o^a$ ) son el número de operadores de creación (aniquilación) en  $\hat{A}$  de orbitales canónicos de HF virtuales y ocupados respectivamente.

Las amplitudes son los parámetros que forman el vector  $\mathbf{t}$  y que determinan la función de onda  $|\text{CC}\rangle$  (ecuación (3.69)) y por ende la energía asociada a la misma.

En la práctica, el operador  $\hat{T}$  es truncado, lo que origina una jerarquía de funciones de onda  $|\text{CC}\rangle$

$$\text{CCS } \hat{T} = \hat{T}_1, \quad (3.74)$$

$$\text{CCSD } \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2, \quad (3.75)$$

$$\text{CCSDT } \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3, \quad (3.76)$$

lo que genera a su vez los niveles de cúmulos acoplados con excitaciones simples; con excitaciones simples y dobles; y con excitaciones simples, dobles y triples (CCS, CCSD, y CCSDT respectivamente, por sus iniciales en inglés).

Para establecer las ecuaciones utilizadas en la obtención de las amplitudes  $\mathbf{t}$ , se parte de la ecuación de Schrödinger CC

$$\hat{H}e^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle = E_{\text{CC}}e^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle. \quad (3.77)$$

En primera instancia, se tiene que las reglas de Condon Slater implican

$$\langle\text{HF}|e^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle = \langle\text{HF}|\text{HF}\rangle = 1, \quad (3.78)$$

y por tanto al multiplicar por  $\langle\text{HF}|$  la ecuación (3.77) se tiene

$$\langle\text{HF}|\hat{H}e^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle = E_{\text{CC}}\langle\text{HF}|\text{HF}\rangle = E_{\text{CC}}. \quad (3.79)$$

Al desarrollar el lado izquierdo de la ecuación (3.79) se llega a

$$\begin{aligned}
 E_{CC} &= \langle \text{HF} | \hat{H} e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle \\
 &= \langle \text{HF} | \hat{H} \overbrace{\left( 1 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots) + \frac{1}{2} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \dots)^2 + \dots \right)}^{e^{\hat{T}}} | \text{HF} \rangle \\
 &= \langle \text{HF} | \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) | \text{HF} \rangle, \tag{3.80}
 \end{aligned}$$

donde se utilizaron las reglas de Condon Slater para descartar excitaciones triples y de orden superior así como el teorema de Brillouin [34] para eliminar las excitaciones simples. Aunque la energía está dada únicamente por las excitaciones simples y dobles, la presencia de excitaciones de orden superior altera la forma de las ecuaciones que determinan  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_2$ .

Por otro lado, si se multiplica la expresión (3.77) por la izquierda por el operador  $e^{-\hat{T}}$  se obtiene

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle = E_{CC} | \text{HF} \rangle. \tag{3.81}$$

Tras multiplicar ambos lados de la ecuación (3.81) por  $i) \langle \text{HF} |$  tenemos que

$$\langle \text{HF} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle = E_{CC}, \tag{3.82}$$

o por  $ii) \langle \mu | = \langle \text{HF} | \hat{T}_\mu^\dagger$ , donde  $\hat{T}_\mu$  es un operador de excitación dentro del truncamiento de  $\hat{T}$ , se llega a

$$\langle \mu | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle = E_{CC} \langle \mu | \text{HF} \rangle = 0. \tag{3.83}$$

Las expresiones (3.83) constituyen un conjunto acoplado de ecuaciones, a partir de las cuales se obtienen las amplitudes que determinan el estado  $|\text{CC}\rangle$ . Estas ecuaciones se pueden simplificar significativamente tomando en cuenta:

- La expansión de Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) [30] de  $e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]] + \frac{1}{4!} [[[[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]], \quad (3.84)$$

para la cual se puede demostrar que debido a que  $\hat{H}$  es una combinación lineal de operadores de rangos <sup>7</sup> 1 y 2, el resto de los conmutadores anidados en la expansión BCH de la expresión (3.84) son iguales a 0.

- El hecho que si  $m_0$  es el rango del operador  $\hat{\mathcal{O}}$ , entonces el ket

$$[[\dots[[\hat{\mathcal{O}}, \hat{T}_{n_1}], \hat{T}_{n_2}], \dots], T_{n_k}] |HF\rangle,$$

es una combinación lineal de SDs con excitaciones  $s$  en el intervalo

$$\sum_{i=1}^k n_i - m_0 \leq s \leq \sum_{i=1}^k n_i + m_0 - k. \quad (3.85)$$

La consideración de las expresiones (3.84) y (3.85) dan lugar a las expresiones para las amplitudes simples y dobles de CCSD

$$\begin{aligned} &\langle \mu_1 | \hat{H} |HF\rangle + \langle \mu_1 | [\hat{H}, \hat{T}_1] |HF\rangle + \langle \mu_1 | [\hat{H}, \hat{T}_2] |HF\rangle + \frac{1}{2} \langle \mu_1 | [[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1] |HF\rangle \\ &+ \langle \mu_1 | [[[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_2] |HF\rangle + \frac{1}{6} \langle \mu_1 | [[[[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1] |HF\rangle = 0, \end{aligned} \quad (3.86)$$

$$\begin{aligned} &\langle \mu_2 | \hat{H} |HF\rangle + \langle \mu_2 | [\hat{H}, \hat{T}_1] |HF\rangle + \langle \mu_2 | [\hat{H}, \hat{T}_2] |HF\rangle + \frac{1}{2} \langle \mu_2 | [[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1] |HF\rangle \\ &+ \langle \mu_2 | [[[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_2] |HF\rangle + \frac{1}{2} \langle \mu_2 | [[[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] |HF\rangle + \frac{1}{6} \langle \mu_2 | [[[[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1] |HF\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle \mu_2 | [[[[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_2] |HF\rangle + \frac{1}{24} \langle \mu_2 | [[[[[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1] |HF\rangle = 0. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Las ecuaciones (3.86) y (3.87) son de particular interés para este trabajo dado que constituyen un punto de partida para obtener las expresiones del modelo QCISD.

---

<sup>7</sup>El rango de una cadena  $\hat{A}$  de operadores de creación y aniquilación es el número de operadores elementales de creación y aniquilación dividido entre dos.

### Interacción cuadrática de configuraciones simples y dobles

El modelo QCISD es una modificación popular del modelo CCSD [30]. Sin embargo, la teoría QCISD surge originalmente como un remedio del problema de consistencia en tamaño <sup>8</sup> del modelo de interacción de configuraciones (CI, por sus iniciales en inglés) truncado. El modelo CI truncado no es consistente en tamaño, por lo cual la calidad de la descripción del sistema disminuye conforme aumenta el tamaño del mismo [34].

No obstante el origen histórico del método QCISD [35], el punto de partida que se usará para obtener las expresiones de este modelo son las ecuaciones (3.80), (3.86) y (3.87), que determinan las energías y las amplitudes en CCSD. Para llegar a las expresiones que definen la teoría QCISD, se omiten aquellos términos que sean cuadráticos o de orden superior en  $\hat{T}_1$  en las expresiones (3.80), (3.86) y (3.87), así como el término que contiene al conmutador  $[[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_2]$  en la ecuación (3.87) con lo que se obtiene

$$\langle \text{HF} | \hat{H}(1 + \hat{T}_2) | \text{HF} \rangle = E_{\text{QCISD}}, \quad (3.88)$$

$$\langle \mu_1 | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}_1] + [\hat{H}, \hat{T}_2] + [[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle = 0, \quad (3.89)$$

$$\langle \mu_2 | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}_1] + [\hat{H}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle = 0. \quad (3.90)$$

Para justificar estas cancelaciones se recurre a la teoría de perturbaciones en cúmulos acoplados (CCPT, por sus iniciales en inglés). Las amplitudes dobles aparecen en la corrección a primer orden en el potencial de fluctuación, mientras que las amplitudes simples lo hacen hasta el segundo orden, como se indica en la Tabla 3.1. De esta manera las ecuaciones QCISD se obtienen omitiendo los términos con un orden mayor o igual a cuatro en  $\hat{\Phi}$  de las ecuaciones para la energía CCSD y para las excitaciones simples así como términos de orden mayor o igual a tres en  $\hat{\Phi}$  de las excitaciones

---

<sup>8</sup>Sean  $A$  y  $B$  dos sistemas electrónicos. Un método consistente en tamaño satisface  $E(A \cdots B) = E(A) + E(B)$ , donde  $A \cdots B$  denota al sistema compuesto no interactuante, i.e. separados por una distancia que es infinita para fines prácticos.

dobles.

Tabla 3.1: Correcciones perturbacionales de CCPT sobre los operadores de CC [30].

	0	1	2	3
$\hat{T}_1$	0	0	$\hat{T}_1^{(2)}$	$\hat{T}_1^{(3)}$
$\hat{T}_2$	0	$\hat{T}_2^{(1)}$	$\hat{T}_2^{(2)}$	$\hat{T}_2^{(3)}$
$\hat{T}_3$	0	0	$\hat{T}_3^{(2)}$	$\hat{T}_3^{(3)}$
$\hat{T}_4$	0	0	0	$\hat{T}_4^{(3)}$

La obtención de las ecuaciones QCISD a partir de CCSD justifica el hecho que la calidad de las energías electrónicas calculadas con estos dos métodos sea muy similar [30].

### 3.3. Átomos cuánticos interactuantes

Una vez considerados los métodos de estructura electrónica utilizados en este trabajo, se procederá a discutir el análisis de las funciones de onda obtenidas, comenzando por el método de IQA, el cual se basa inicialmente en la teoría de matrices de densidad [36, 37]. La matriz reducida de primer orden  $\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$  y la densidad de pares  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  permiten la obtención de la energía electrónica no relativista bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \int \hat{h} \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1') d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.91)$$

$$E_{\text{elec}} = V_{\text{nn}} + \langle \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} \rangle + \langle \hat{V}_{\text{ee}} \rangle, \quad (3.92)$$

donde la parte monoeléctronica del hamiltoniano corresponde a la suma de la energía cinética ( $\hat{T}$ ) y la atracción núcleo-electrón ( $\hat{V}_{\text{ne}}$ ), es decir  $\hat{h} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}}$ , mientras que  $Z_X$ ,  $\hat{V}_{\text{nn}}$  y  $\hat{V}_{\text{ee}}$  denotan el número atómico de  $X$ , la repulsión internuclear y el operador de repulsión electrón-electrón respectivamente.

Para proseguir, se utiliza la partición del espacio en regiones disjuntas de Bader [38]. El gradiente de la densidad electrónica,  $\nabla \rho(\mathbf{r})$ , constituye un campo vectorial  $\mathbf{F} : R^n \rightarrow R^n$  que puede ser

### 3.3. ÁTOMOS CUÁNTICOS INTERACTUANTES

---

caracterizado a través de sus líneas de flujo, que son trayectorias  $\sigma(t) : R \rightarrow R^n$  que se definen por la expresión

$$\sigma'(t) = \nabla\rho(\sigma(t)). \quad (3.93)$$

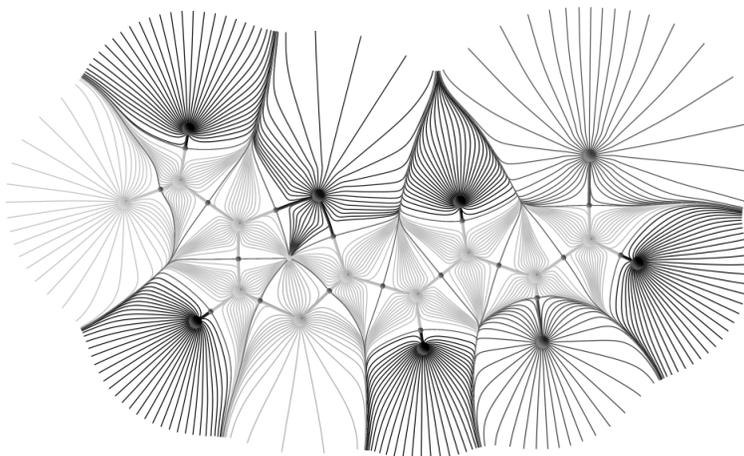


Figura 3.1: Líneas de flujo  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  de la molécula  $(\text{CHO}-(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCl})$ . Dichas trayectorias delimitan regiones que pueden ser identificadas como átomos [39].

El espacio identificado como un átomo es aquel en el que las líneas de flujo de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  terminan en el núcleo de dicho átomo, como se muestra en la Figura 3.1. Las fronteras de dichas regiones satisfacen la condición de cero flujo

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (3.94)$$

Dado lo anterior, podemos reescribir la ecuación (3.91) como<sup>9</sup>:

---

<sup>9</sup>En este tratamiento se asume que cada región del espacio delimitada por la condición (3.94) contiene uno y sólo un núcleo, esto es, que el sistema no contiene atractores no nucleares.

$$\begin{aligned}
 E_{elec} &= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1') d\mathbf{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_A \int_A \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1') d\mathbf{r}_1 - \sum_{AB} \int_B \frac{Z_A \rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_{AB} \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} V_{nn}^{AB} + \sum_A T_A + \sum_A V_{ne}^{AA} + \sum_{A \neq B} V_{ne}^{AB} + \sum_A V_{ee}^{AA} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} V_{ee}^{AB}, \tag{3.95}
 \end{aligned}$$

donde

$$V_{nn}^{AB} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \tag{3.96}$$

$$T_A = -\frac{1}{2} \int_A \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1') d\mathbf{r}_1, \tag{3.97}$$

$$V_{ne}^{AB} = -Z_A \int_B \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1, \tag{3.98}$$

$$V_{ee}^{AB} = \frac{2 - \delta_{AB}}{2} \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \tag{3.99}$$

Reagrupando los términos monoatómicos, es posible definir la energía de cada átomo como

$$E_{net}^A = T^A + V_{ne}^{AA} + V_{ee}^{AA}. \tag{3.100}$$

Un procedimiento similar puede llevarse a cabo para separar los términos de la energía de interacción entre dos átomos obteniendo

$$E_{int}^{AB} = V_{nn}^{AB} + V_{ne}^{AB} + V_{ne}^{BA} + V_{ee}^{AB}. \tag{3.101}$$

La suma de las ecuaciones (3.100) y (3.101) para cada átomo y par de átomos equivale a la energía electrónica

$$E_{elec} = \sum_A E_{net}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{int}^{AB}. \tag{3.102}$$

La ecuación (3.102) permite una disección de  $E_{elec}$  en componentes intra e interatómicas. Una característica muy importante para el presente trabajo del método de IQA es la posibilidad de conjuntar átomos en grupos,  $\mathcal{G}, \mathcal{H}, \mathcal{I} \dots$ . La energía de un grupo,  $\mathcal{G}$ , se define como

$$E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{\substack{B \in \mathcal{G} \\ B \neq A}} E_{\text{int}}^{AB}, \quad (3.103)$$

mientras que la energía de interacción entre dos grupos está dada por

$$E_{\text{int}}^{\mathcal{G}, \mathcal{H}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{B \in \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{AB}. \quad (3.104)$$

Este agrupamiento de átomos permite obtener una expresión para la energía análoga a la ecuación (3.102) pero esta vez como función de la energía de los grupos que forman al sistema y las energías de interacción entre los mismos

$$E_{\text{elec}} = \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G} \neq \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}, \mathcal{H}}. \quad (3.105)$$

La separación en grupos del sistema electrónico es especialmente conveniente para el estudio de contribuciones no aditivas a las fuerzas intermoleculares puesto que permite la comparación directa de las interacciones no covalentes de dos átomos o moléculas en presencia y ausencia de una tercera especie.

Otro concepto importante para este estudio es la llamada *energía de deformación*, que se discute a continuación. Si los grupos  $\mathcal{G}, \mathcal{H}, \mathcal{I} \dots$  representan moléculas, entonces la energía asociada a la formación de un cúmulo molecular  $\mathcal{G} \dots \mathcal{H} \dots \mathcal{I}$  se puede expresar como

$$\begin{aligned} E_{\text{form}} &= E^{\mathcal{G} \dots \mathcal{H} \dots \mathcal{I} \dots} - \left( E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}} + E_{\text{ais}}^{\mathcal{H}} + E_{\text{ais}}^{\mathcal{I}} + \dots \right) \\ &= \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}, \mathcal{H}} - \left( E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}} + E_{\text{ais}}^{\mathcal{H}} + E_{\text{ais}}^{\mathcal{I}} + \dots \right) \\ &= \sum_{\mathcal{G}} (E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} - E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}, \mathcal{H}} \\ &= \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}, \mathcal{H}}. \end{aligned} \quad (3.106)$$

En la expresión (3.106),  $E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}}$  representa la energía de una molécula aislada de  $\mathcal{G}$ , mientras que

$$E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} = E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} - E_{\text{ais}}^{\mathcal{G}}, \quad (3.107)$$

### 3.3. ÁTOMOS CUÁNTICOS INTERACTUANTES

---

denota la energía de deformación de la misma especie. Dicha energía es aquella relacionada con la distorsión concomitante de la densidad electrónica de un sistema cuando interactúa con otros átomos o moléculas. La ecuación (3.106) sugiere que la generación de un cúmulo molecular puede ser considerada como un proceso virtual, en el cual primero la densidad electrónica se distorsiona y la posición de los núcleos se modifica con respecto a la configuración de la molécula aislada. Posteriormente, se da la interacción de estas especies deformadas.

Una visión más completa acerca de las interacciones intra e intermoleculares se puede obtener considerando la separación de la densidad de pares en sus componentes coulombico ( $\rho_2^C$ ), de intercambio ( $\rho_2^X$ ) y de correlación ( $\rho_2^{\text{corr}}$ )

$$\begin{aligned}\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \rho_2^C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \rho_2^C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),\end{aligned}\tag{3.108}$$

en donde

$$\rho_2^C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2),\tag{3.109}$$

$$\rho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1)\tag{3.110}$$

$$\rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_2^C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \text{ y}\tag{3.111}$$

$$\rho_2^{\text{xc}} = \rho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2).\tag{3.112}$$

La partición de  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  en (3.108) hace posible la separación de la interacción electrón-electrón entre dos átomos diferentes,  $A \neq B$ , en componentes coulombica, de intercambio, de correlación y de intercambio-correlación

$$\begin{aligned}V_{\text{ee}}^{AB} &= \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int_A \int_B \frac{\rho_2^C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_A \int_B \frac{\rho_2^{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int_A \int_B \frac{\rho_2^C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_A \int_B \frac{\rho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_A \int_B \frac{\rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= V_C^{AB} + V_{\text{xc}}^{AB} = V_C^{AB} + V_X^{AB} + V_{\text{corr}}^{AB},\end{aligned}\tag{3.113}$$

### 3.3. ÁTOMOS CUÁNTICOS INTERACTUANTES

---

donde

$$V_{\sigma}^{AB} = \int_A \int_B \frac{\rho_2^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{con } \sigma = C, X, \text{ corr o xc y } A \neq B. \quad (3.114)$$

La ecuación (3.113) sugiere que la energía de interacción entre dos átomos puede ser separada en dos componentes, uno clásico

$$V_{\text{cl}}^{AB} = V_C^{AB} + V_{\text{ne}}^{AB} + V_{\text{ne}}^{BA} + V_{\text{nn}}^{AB}, \quad (3.115)$$

y otro cuántico (intercambio-correlación), por lo que se puede reescribir a la energía de interacción en la ecuación (3.101) como

$$E_{\text{int}}^{AB} = V_{\text{cl}}^{AB} + V_{\text{xc}}^{AB}. \quad (3.116)$$

La partición de  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de la ecuación (3.108) también puede ser utilizada para dividir la energía de interacción entre dos grupos de átomos  $\mathcal{G}$  y  $\mathcal{H}$

$$V_{\sigma}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{B \in \mathcal{H}} V_{\sigma}^{AB}, \quad (3.117)$$

donde se utilizó la ecuación (3.104) y  $\sigma$  tiene el mismo significado que en la expresión (3.114). Entonces, la misma partición utilizada en la expresión (3.116) puede ser aplicada a la interacción entre grupos

$$E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} = V_{\text{cl}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} + V_{\text{xc}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}, \quad (3.118)$$

en la cual la interacción clásica es

$$V_{\text{cl}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} = V_C^{\mathcal{G}\mathcal{H}} + V_{\text{ne}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}} + V_{\text{ne}}^{\mathcal{H}\mathcal{G}} + V_{\text{nn}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}, \quad (3.119)$$

y  $V_{\text{xc}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}$  está dada por la ecuación (3.117) cuando  $\sigma = \text{xc}$ .

Finalmente, es importante notar que los componentes de la energía de repulsión electrónica dentro de un átomo también se pueden obtener mediante una expresión muy similar a la ecuación (3.114). Sin embargo, se debe tener cuidado de considerar el factor de 1/2 en las expresiones (3.99), (3.113) y (3.114).

### 3.4. Componentes aditivos y no aditivos de la energía de interacción

En esta sección se utilizarán algunos de los conceptos de IQA y se introducirán algunos nuevos para construir una partición de la energía asociada con interacciones moleculares en contribuciones aditivas y no aditivas.

#### 3.4.1. Energía de formación

Se define la energía de formación de un cúmulo como la diferencia entre la energía del sistema resultante y la suma de las energías de las partes que lo componen. De esta manera, para el proceso de formación de un cúmulo de agua



podemos escribir la energía de formación como la diferencia entre la energía del cúmulo menos la energía de los monómeros, es decir

$$E_{\text{form}} = E_{\text{cum}} - nE_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.120)$$

donde  $E_{\text{cum}}$  es la energía final del cúmulo y  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  se refiere a la energía de una molécula de agua aislada. La determinación de la energía de formación de un cúmulo molecular utilizando la ecuación (3.120) se conoce como el método de la supermolécula [40].

De acuerdo con la ecuación (3.106), la energía de formación de un cúmulo molecular engloba las energías de deformación y de interacción expresadas en la partición de IQA. A continuación, se separa tal energía de formación en sus componentes aditivos y no aditivos.

#### 3.4.2. Contribuciones a la energía de interacción intermolecular

Las fuerzas intermoleculares tienen distintas contribuciones, las cuales se muestran en la Tabla 3.2. Dichas contribuciones pueden dividirse en *de largo alcance*, donde las diferentes componentes de la energía de interacción se comportan como potencias inversas de la distancia entre las moléculas,  $R$ , y *de corto alcance*, donde la energía decrece exponencialmente conforme aumenta  $R$  [40].

### 3.4. COMPONENTES ADITIVOS Y NO ADITIVOS DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN

Tabla 3.2: Contribuciones a la energía de interacción entre moléculas [40].

Contribución	Aditividad	Signo	Comentario
<b>Largo alcance</b> ( $U \sim R^{-n}$ )			
Electrostática	Sí	$\pm$	Depende fuertemente de la orientación.
Polarización	No	-	
Dispersión	Aprox.	-	Está siempre presente.
Resonancia	No	$\pm$	Se encuentra únicamente en estados degenerados.
Magnética	Sí	$\pm$	Es una contribución muy pequeña.
<b>Corto alcance</b> ( $U \sim e^{-\alpha R}$ )			
Intercambio	No	-	
Repulsión	No	+	Domina a distancias muy cortas.
Transferencia de carga	No	-	Se presenta en interacciones donador-aceptor.
Penetración	Sí	-	Puede ser repulsiva a distancias cortas.
Amortiguamiento	Aprox.	+	Constituye una modificación sobre la dispersión y la inducción.

Una característica importante acerca de las componentes de la energía de interacción de la Tabla 3.2 es su aditividad. Se dice que una contribución a la energía de interacción es aditiva, si existe un principio de superposición asociado a la misma. Esto es, que la componente de la energía entre dos especies A y B es la misma en presencia o ausencia de una tercera especie C. Así, la contribución en la especie A...B...C se puede calcular por pares

$$E(A \cdots B \cdots C) = E(A \cdots B) + E(A \cdots C) + E(B \cdots C).$$

De acuerdo con la Tabla 3.2, la única interacción relevante<sup>10</sup> de largo alcance que puede considerarse como estrictamente aditiva es la electrostática. De esta manera, el cálculo de las energías de formación y electrostática en la generación de un cúmulo molecular conduce a la determinación de las contribuciones aditivas y no aditivas, éstas últimas por diferencia, del cúmulo en vista de la relación

<sup>10</sup>Las interacciones magnéticas, tanto de núcleos como de electrones, son muy pequeñas, varios órdenes de magnitud por abajo del resto por lo que no representan un papel significativo en el contexto de las fuerzas intermoleculares.

$$E_{\text{form}} = E_{\text{aditiva}} + E_{\text{no aditiva}}. \quad (3.121)$$

A continuación, se presenta una manera de calcular la componente aditiva (electrostática) a la energía de interacción mediante el uso de integrales mono y bielectrónicas.

### 3.4.3. Energía electrostática en un cúmulo molecular a partir de integrales mono y bielectrónicas

Normalmente, se utiliza una expansión en multipolos para calcular la componente electrostática en la formación de un cúmulo molecular [40]. Sin embargo, esta expansión presenta problemas de convergencia, que a pesar de haber sido parcialmente subsanados [41], siguen siendo importantes. Una alternativa a este método es el uso de integrales mono y bielectrónicas.

La componente electrostática resulta de la interacción coulombica de la densidad electrónica *no perturbada* de los fragmentos constituyentes del cúmulo molecular. Dicha componente para la interacción de los grupos  $\mathcal{G}$  y  $\mathcal{H}$  se escribe como:

$$\begin{aligned} E_{\text{ele}} &= \langle 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} | \hat{H}^{\mathcal{G}\dots\mathcal{H}} | 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} \rangle \\ &= \left\langle 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} \left| \sum_{A \in \mathcal{G}, B \in \mathcal{H}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right| 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} \right\rangle - \left\langle 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} \left| \sum_{A \in \mathcal{G}, j \in \mathcal{H}} \frac{Z_A}{r_{Aj}} \right| 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} \right\rangle \\ &\quad - \left\langle 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} \left| \sum_{i \in \mathcal{G}, B \in \mathcal{H}} \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right| 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} \right\rangle + \left\langle 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} \left| \sum_{i \in \mathcal{G}, j \in \mathcal{H}} \frac{1}{r_{ij}} \right| 0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}} \right\rangle \\ &= \sum_{A \in \mathcal{G}, B \in \mathcal{H}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A \in \mathcal{G}} Z_A \int \frac{\rho^{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1)}{r_{A1}} d\mathbf{r}_1 - \sum_{B \in \mathcal{H}} Z_B \int \frac{\rho^{\mathcal{G}}(\mathbf{r}_1)}{r_{B1}} d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \int \int \frac{\rho^{\mathcal{G}}(\mathbf{r}_1) \rho^{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (3.122)$$

donde  $|0^{\mathcal{G}} 0^{\mathcal{H}}\rangle$  indica el producto de las funciones de onda de las moléculas no perturbadas de  $\mathcal{G}$  y  $\mathcal{H}$ ,  $\rho^{\mathcal{I}}(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica de la molécula  $\mathcal{I}$  y  $\hat{H}^{\mathcal{G}\dots\mathcal{H}}$  es el hamiltoniano correspondiente a la interacción entre las moléculas  $\mathcal{G}$  y  $\mathcal{H}$ .

### 3.4. COMPONENTES ADITIVOS Y NO ADITIVOS DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN

La densidad electrónica de ambas moléculas puede ser expresada en términos de una matriz de un electrón y de un conjunto de bases de funciones reales de una sola partícula común a las moléculas  $\alpha = \{\chi_\mu(\mathbf{r})\}$ . Lo anterior significa que la densidad electrónica de la molécula  $\mathcal{I}$  puede escribirse como

$$\rho^{\mathcal{I}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mathcal{I}} \chi_\nu(\mathbf{r}) \chi_\mu(\mathbf{r}), \quad \mathcal{I} = \mathcal{G} \text{ o } \mathcal{H}. \quad (3.123)$$

La sustitución de la expresión (3.123) en la ecuación (3.122) lleva a

$$\begin{aligned} E_{\text{ele}} &= \sum_{A \in \mathcal{G}, B \in \mathcal{H}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A \in \mathcal{G}} Z_A \sum_{\mu\nu} \int D_{\mu\nu}^{\mathcal{H}} \frac{\chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1)}{r_{A1}} d\mathbf{r}_1 - \sum_{B \in \mathcal{H}} Z_B \sum_{\mu\nu} \int D_{\mu\nu}^{\mathcal{G}} \frac{\chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1)}{r_{B1}} d\mathbf{r}_1 \\ &+ \sum_{\mu\nu\sigma\tau} \int \int \frac{D_{\mu\nu}^{\mathcal{G}} \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1) D_{\sigma\tau}^{\mathcal{H}} \chi_\tau(\mathbf{r}_2) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \sum_{A \in \mathcal{G}, B \in \mathcal{H}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A \in \mathcal{G}} Z_A \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mathcal{H}} O_{\nu\mu}^A - \sum_{B \in \mathcal{H}} Z_B \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mathcal{G}} O_{\nu\mu}^B + \sum_{\mu\nu\sigma\tau} D_{\mu\nu}^{\mathcal{H}} D_{\sigma\tau}^{\mathcal{G}} O_{\nu\mu\tau\sigma} \end{aligned} \quad (3.124)$$

donde  $O_{\mu\nu}^X$  y  $O_{\mu\nu\sigma\tau}$  son integrales mono y bielectrónicas respectivamente, las cuales están dadas por

$$O_{\mu\nu}^X = \int \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1)}{r_{X1}} d\mathbf{r}_1 \quad (3.125)$$

$$O_{\mu\nu\sigma\tau} = \int \int \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) \chi_\tau(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.126)$$

Las representaciones en el conjunto base  $\alpha = \{\chi_\mu(\mathbf{r})\}$  de la energía asociada a

- la densidad electrónica de una molécula en el potencial electrostático ejercido por los núcleos de la otra

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu}^{\mathcal{I}} &= - \left\langle \chi_\mu \left| \sum_{A \in \mathcal{I}} \frac{Z_A}{r_{A1}} \right| \chi_\nu \right\rangle \\ &= - \sum_{A \in \mathcal{I}} \int \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}_1) Z_A \chi_\nu(\mathbf{r}_1)}{r_{A1}} d\mathbf{r}_1, \\ &= - \sum_{A \in \mathcal{I}} Z_A O_{\mu\nu}^A, \quad \mathcal{I} = \mathcal{G} \text{ o } \mathcal{H} \end{aligned} \quad (3.127)$$

- la densidad electrónica de una molécula, dígame  $\mathcal{H}$ , cuando se encuentra inmersa en el potencial causado por la densidad electrónica de la molécula con la que está interactuando, es decir,  $\mathcal{G}$

$$\begin{aligned}
 J_{\mu\nu}^{\mathcal{G}} &= \left\langle \chi_{\mu} \left| \int \frac{\rho^{\mathcal{G}}(\mathbf{r}_1)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 \right| \chi_{\nu} \right\rangle \\
 &= \sum_{\sigma\tau} \int \int \chi_{\mu}(\mathbf{r}_2) \left( \frac{D_{\sigma\tau}^{\mathcal{G}} \chi_{\tau}(\mathbf{r}_1) \chi_{\sigma}(\mathbf{r}_1)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 \right) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\
 &= \sum_{\sigma\tau} D_{\sigma\tau}^{\mathcal{G}} O_{\tau\sigma\mu\nu},
 \end{aligned} \tag{3.128}$$

permiten reescribir la ecuación (3.124) como

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ele}} &= \sum_{A \in \mathcal{G}, B \in \mathcal{H}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \text{tr } \mathbf{D}^{\mathcal{G}} \mathbf{h}^{\mathcal{H}} + \text{tr } \mathbf{D}^{\mathcal{H}} (\mathbf{h}^{\mathcal{G}} + \mathbf{J}^{\mathcal{G}}) \\
 &= \sum_{A \in \mathcal{G}, B \in \mathcal{H}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \text{tr } \mathbf{D}^{\mathcal{G}} \mathbf{h}^{\mathcal{H}} + \text{tr } \mathbf{D}^{\mathcal{H}} \mathbf{V}^{\mathcal{G}}
 \end{aligned} \tag{3.129}$$

donde  $\mathbf{V}^{\mathcal{G}} = \mathbf{h}^{\mathcal{G}} + \mathbf{J}^{\mathcal{G}}$ . Luego, la energía electrostática entre dos moléculas es calculada como la suma de la repulsión internuclear  $\left( \sum_{A \in \mathcal{G}, B \in \mathcal{H}} Z_A Z_B / r_{AB} \right)$ , la interacción entre los electrones de  $\mathcal{G}$  y los núcleos de  $\mathcal{H}$  ( $\text{tr } \mathbf{D}^{\mathcal{G}} \mathbf{h}^{\mathcal{H}}$ ) y la interacción entre los electrones de  $\mathcal{H}$  con los electrones y los núcleos de  $\mathcal{G}$  ( $\text{tr } \mathbf{D}^{\mathcal{H}} \mathbf{V}^{\mathcal{G}}$ ).

La determinación de la energía electrostática,  $E_{\text{ele}}$ , en la generación de un cúmulo molecular junto con el cálculo correspondiente de la energía de formación representa una manera de obtener las contribuciones aditivas y no aditivas, éstas por diferencia, en el proceso. Además de esto la obtención de  $E_{\text{ele}}$  puede complementar la partición hecha mediante IQA. Las ecuaciones (3.115) y (3.119) toman en consideración efectos electrostáticos, de polarización y de transferencia de carga en la interacción entre dos átomos o moléculas dentro de un cúmulo molecular. En el caso de las interacciones no covalentes (INC) es posible hacer una distinción más en la energía de interacción mediante el cálculo de la contribución electrostática de manera separada para cada par de moléculas dentro del cúmulo molecular.

## Capítulo 4

# Detalles computacionales

En el presente trabajo se utilizó el programa de estructura electrónica GAMESS [42] para optimizar la geometría de los sistemas estudiados (Figura 2.1) usando la aproximación MP2 [43] y la base aug-cc-pVTZ [44]. Esta elección fue motivada debido a que este nivel es adecuado para describir EPHs [45], y al mismo tiempo conlleva un costo computacional asequible, que escala en el orden de  $n^5$  [30], donde  $n$  es el número de funciones base. Se verificó que la optimización de geometrías haya arrojado un mínimo sobre la superficie de energía potencial mediante el correspondiente cálculo de frecuencias.

Se obtuvieron geometrías para todos los sistemas en los niveles HF y MP2. El alto costo computacional asociado del método QCISD impidió que pudieramos tener aquellas correspondientes a esta aproximación. Posteriormente se determinó la energía asociada a cada sistema en tres niveles de teoría distintos, HF, MP2 y QCISD, y las bases aug-cc-pVXZ, siendo X=D, T o Q. En el caso de QCISD se utilizó la geometría generada usando MP2 y sobre ella se calculó la energía. Esto se realizó utilizando GAUSSIAN09 [46].

Posteriormente, se realizaron particiones de la energía de acuerdo con el método de IQA para cada sistema mediante el uso del programa PROMOLDEN [47], con el método HF y la base aug-cc-pVTZ. Las funciones de onda necesarias para el funcionamiento de dicho programa fueron obtenidas utilizando GAMESS. El cálculo de la energía electrostática se llevó a cabo usando el paquete MOLPRO [48] y finalmente el análisis se realizó con el programa AIMALL [49].

---

#### 4.0.4. Cálculo de la energía electrostática

La ecuación (3.129) se implementó utilizando las herramientas del paquete MOLPRO, mediante un archivo como el siguiente<sup>1</sup>

```
1 ***, (h2o)2 Calculo de la energia electrostatica
2 symmetry, nosym
3 gprint, basis, orbital
4 cartesian
5
6 !Los monomeros se distinguen como A y B.
7
8 DMA = 2150.2 ! Archivo de la matriz de densidad de A.
9 POTA = 2400.2 ! Archivo del potencial producido por A.
10 VA = 2410.2
11 DMB = 2160.2
12 POTB = 2500.2
13 VB = 2510.2
14
15 geometry={
16 O1      1.49602      0.00012      -0.11945
17 H1      0.53673     -0.00001     -0.00678
18 H2      1.84309     -0.00078      0.77446
19 O2     -1.35575     -0.00010      0.10590
20 H3     -1.75105     -0.75929     -0.33030
21 H4     -1.75094      0.75992     -0.32898
22 }
```

---

<sup>1</sup>Los comentarios a lo largo del archivo de entrada ilustran las distintas partes del mismo.

---

```

23
24  basis={
25      default=aug-cc-pvtz !Base a utilizar
26  }
27
28  int
29  ETN=ENUC !Interaccion internuclear
30  ! Quita las cargas de B para obtener el potencial monoelectronico
31  ! causado por A
32  dummy, o2, h3, h4
33  hf; !Calcula la matriz de densidad
34  {mp2; !en el nivel de teoria deseado
35      dm, DMA
36  }
37  EAAN=ENUC !Interaccion nuclear con A.
38  {matrop
39      load , EPOT
40      save , EPOT , POTA , triang ! Potencial monoelectronico producido por A
41      load , DEN , DEN , DMA ! Matriz de densidad de A
42      coul , J , DEN , ! Calcula el operador coulombico.
43
44      add , TOTV , 1 , EPOT , 2 , J !Suma las interacciones al campo
45      save , TOTV , VA , triang !percibido por B.
46  }
47  !Quita las cargas
48  dummy, o1, h1 , h2
49  hf;
50  {mp2;
51      dm, DMB
52  }

```

---

```

53      EBBN=ENUC      !Interaccion nuclear en B.
54      {matrop
55          load      , TVA      , triang , VA      ! Potencial total producido por A.
56          load      , DENA     , DEN      , DMA ! Matriz de densidad de A
57          load      , DENB     , DEN      , DMB ! Matriz de densidad de B
58          load      , EPOT                               ! Carga el potencial producido por B.
59          !Calcula la energ'ia de interaccion electrostatica.
60          trace    , ElectB   , DENA     , EPOT
61          trace    , ElectA   , DENB     , TVA
62      }
63      EABN=ETN-EAAN-EBBN !Interaccion es la total menos A+B
64      Elect=EABN+ElectA+ElectB
65      show,Elect
66      e=Elect
67 table, e      !Tabula los resultados
68 ---

```

En este ejemplo particular se calcula la energía electrostática entre dos moléculas de agua en  $(\text{H}_2\text{O})_2$  utilizando densidades electrónicas obtenidas con la aproximación MP2/aug-cc-pVTZ. Dado que el desarrollo de IQA fue utilizado en esta tesis en el nivel de teoría HF/aug-cc-pVTZ, únicamente se obtuvieron los valores de las energías electrostáticas con este método. Sin embargo, este cálculo se realizó también para las distintas combinaciones con las bases aug-cc-pVXZ, donde X=D, T o Q, y los métodos, HF, MP2 y QCISD. Los resultados correspondientes se muestran en el apéndice A.

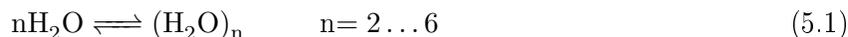
## Capítulo 5

# Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados más importantes de este trabajo acerca de la partición de energía realizadas sobre la energía de formación de cúmulos de agua pequeños, así como la información química relevante que puede ser inferida a partir de la misma.

### 5.1. Bases y métodos

Primeramente, se realizó una comparación de las energías de formación de cúmulos de agua pequeños



obtenidas al utilizar los niveles de teoría HF, MP2 y QCISD. Los resultados correspondientes se muestran en la Figura 5.1(a). Se puede apreciar que la aproximación MP2 (HF) sobreestima (subestima) la energía de formación de cúmulos de agua pequeños con respecto al método QCISD<sup>1</sup>. Es importante notar que en los tres niveles de teoría, la magnitud de la energía de formación por molécula de agua aumenta con el tamaño del cúmulo.

---

<sup>1</sup>La aproximación QCISD es el método de estructura electrónica considerado en esta tesis que describe de mejor manera la correlación electrónica [30].

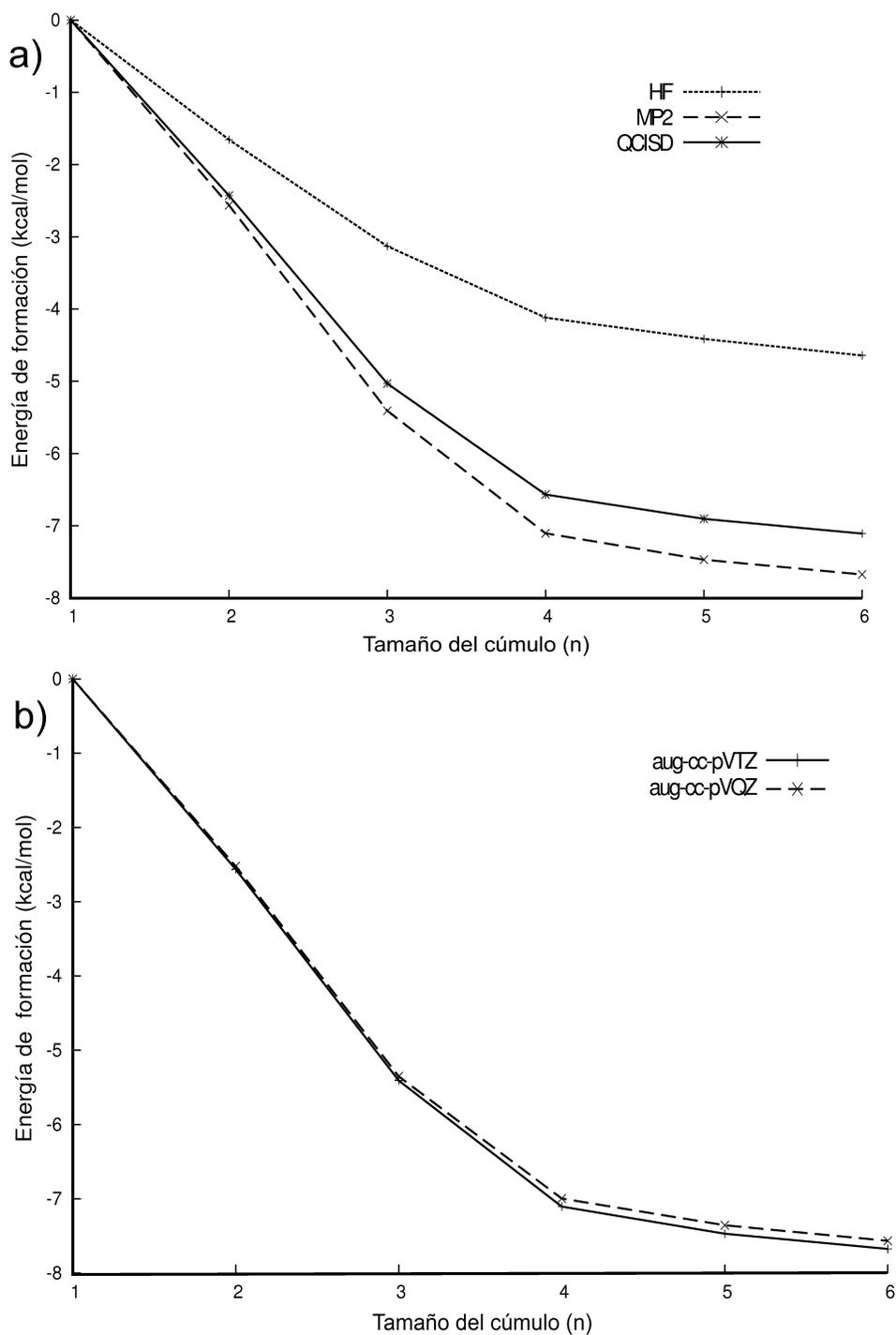


Figura 5.1: Energía de formación por molécula de agua,  $\Delta E$  (ecuación (5.1)) para a) las aproximaciones HF, MP2 y QCISD con la base aug-cc-pVTZ (en el cálculo QCISD se utilizó la geometría de MP2/aug-cc-pVTZ) y b) el método MP2 con las bases aug-cc-pVTZ y aug-cc-pVQZ.

## 5.2. EFECTOS COOPERATIVOS DEL ENLACE POR PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LAS ENERGÍAS AB INITIO

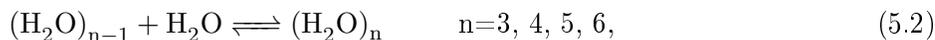
---

En lo que respecta a la base, se tiene que mediante el uso de la aproximación MP2, la energía de formación permanece prácticamente invariante cuando el conjunto base aumenta de aug-cc-pVTZ a aug-cc-pVQZ, como se ilustra en la Figura 5.1b). Por otra parte, se calculó el error de superposición de bases (BSSE, por sus iniciales en inglés.) para los sistemas estudiados, y se pudo observar que utilizando la base aug-cc-pVTZ el BSSE máximo obtenido en las energías de formación fue de 15 % para el sistema  $(\text{H}_2\text{O})_6$ . Este error se reduce a 10 % si se utiliza la base aug-cc-pVQZ, lo cual no compensaría el gran aumento en costo computacional que esto representaría.

Lo anterior está en concordancia con los resultados obtenidos por Boese et. al. [45] acerca de la importancia de la base en la descripción de sistemas de EPH. Por otra parte, el BSSE debe ser todavía más pequeño para el nivel HF/aug-cc-pVTZ, que es la aproximación con la cual se realizó la partición de la energía utilizando el método IQA. Esto se debe a que, dada una base determinada, el BSSE es mayor para métodos correlacionados que para la aproximación HF.

## 5.2. Efectos cooperativos del enlace por puente de hidrógeno a partir de las energías ab initio

La energía asociada a la inclusión de una molécula de agua en los cúmulos  $(\text{H}_2\text{O})_n$   $n = 2 \dots 5$  para dar lugar al cúmulo de agua siguiente en tamaño, se denomina en el presente trabajo como energía de formación secuencial. Las energías asociadas a los procesos



tienen una magnitud mayor que la correspondiente a la formación del EPH en el dímero de agua



Esto se ilustra en la Figura 3.2, donde se grafica

$$\Delta\Delta E = \Delta E(\text{Ecuación (5.2)}) - \Delta E(\text{Ecuación (5.3)}) \quad (5.4)$$

### 5.3. EFECTOS DE LA FORMACIÓN DE NUEVOS EPHS SOBRE AQUELLOS YA EXISTENTES EN EL SISTEMA $(\text{H}_2\text{O})_3$

---

como función del tamaño del cúmulo de agua. Un valor negativo de  $\Delta\Delta E$  indica cooperatividad en la red de puentes de hidrógeno de  $(\text{H}_2\text{O})_n$ : la existencia de EPHs previos promueve la formación de un EPH que es más fuerte que un EPH aislado, i.e., aquel que se encuentra en  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Los efectos cooperativos del EPH serán más fuertes conforme  $\Delta\Delta E$  sea más negativo. Los valores más negativos de  $\Delta\Delta E$  corresponden a la formación del trímero y tetramero de agua. También existen efectos cooperativos en la generación de  $(\text{H}_2\text{O})_5$  y  $(\text{H}_2\text{O})_6$ , aunque en menor magnitud.

A pesar de que existen diferencias cuantitativas relevantes para los niveles QCISD, MP2 y HF (sobre todo para  $(\text{H}_2\text{O})_3$  y  $(\text{H}_2\text{O})_4$ ), es importante notar que el método HF describe cualitativamente los efectos cooperativos en cúmulos de agua pequeños. Por ello, este método se emplea en la partición de la energía en estos sistemas mediante el método IQA, en vista que este análisis no está implementado para métodos correlacionados.

### 5.3. Efectos de la formación de nuevos EPHs sobre aquellos ya existentes en el sistema $(\text{H}_2\text{O})_3$

A continuación, se estudiará con más detalle la formación de  $(\text{H}_2\text{O})_3$  a partir de  $(\text{H}_2\text{O})_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , esquematizada en la Figura 5.3. El propósito de este análisis es determinar el efecto de la adición de una tercer molécula de agua sobre el EPH existente en  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . La Tabla 5.1 muestra las energías de deformación de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , en  $(\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1 \dots 3$ . Se observa que la adición de una molécula de agua a  $\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{H}_2\text{O})_2$  aumenta la energía de los monómeros y por lo tanto su energía de deformación respecto a una molécula de agua aislada.

No obstante, el aumento en magnitud de las interacciones entre las moléculas de agua en  $(\text{H}_2\text{O})_3$  en comparación con  $(\text{H}_2\text{O})_2$  sobrecompensa el incremento en la energía de deformación, como se muestra en la Tabla 5.2. Este aumento en las energías de interacción entre las moléculas de agua en el trímero con respecto al dímero es consistente con la transferencia de carga que ha sido reportada para este sistema [21, 50]. Esta tendencia se mantiene para las adiciones sucesivas de moléculas de agua sobre el cúmulo. En la sección 5.4 se discute más a fondo este hecho.

5.3. EFECTOS DE LA FORMACIÓN DE NUEVOS EPHS SOBRE AQUELLOS YA EXISTENTES EN EL SISTEMA  $(H_2O)_3$

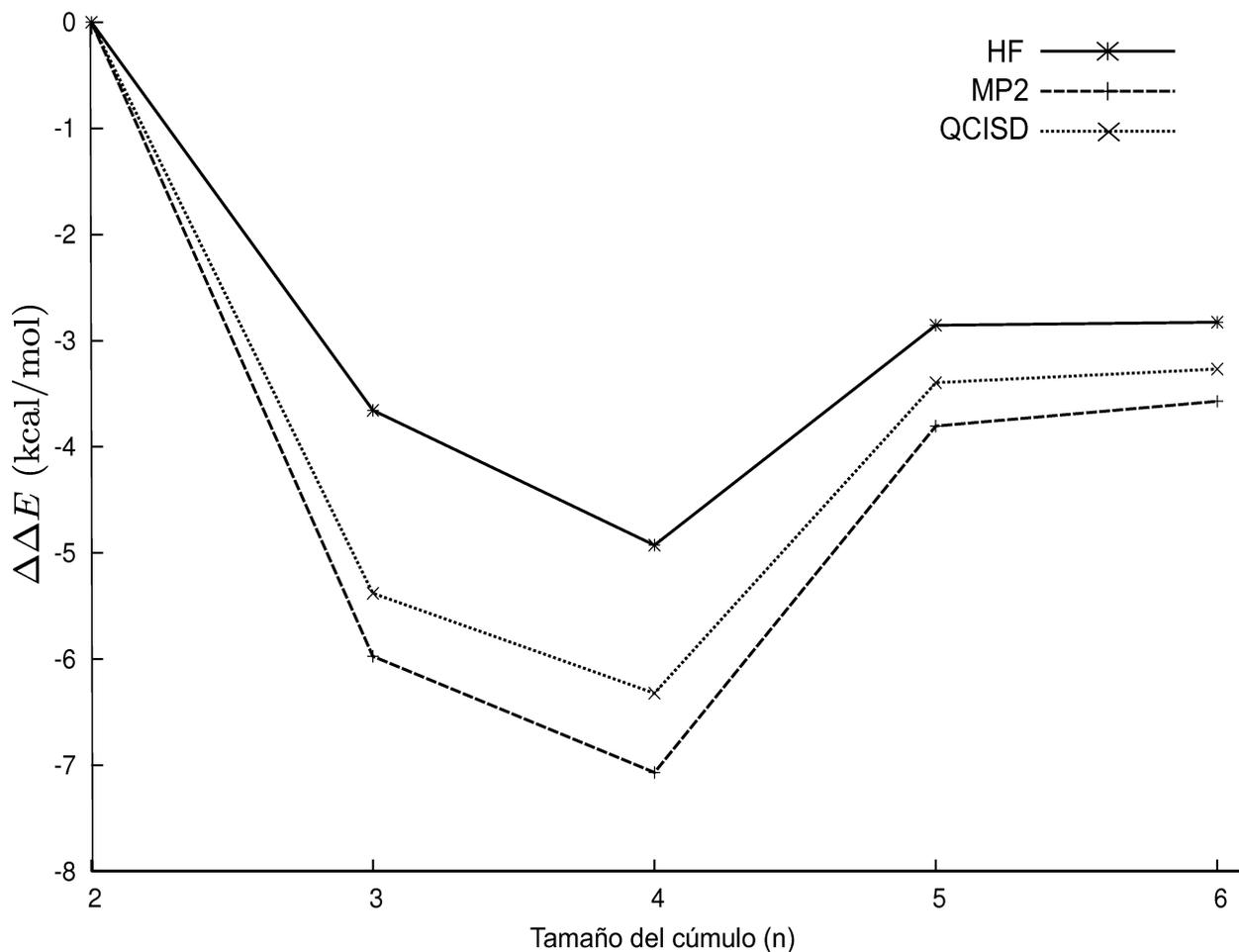


Figura 5.2: Energía de formación secuencial, referida con respecto al valor de la energía obtenida para la formación del dímero de agua,  $\Delta\Delta E$  (ecuación (5.4)), como función del tamaño del cúmulo original. El cálculo QCISD se llevó a cabo utilizando la geometría MP2/aug-cc-pVTZ. Un valor negativo indica efectos cooperativos en la red de EPHs de  $(H_2O)_n$ .

Tabla 5.1: Energías de deformación (en kcal/mol) de moléculas de agua en  $H_2O$ ,  $(H_2O)_2$  y  $(H_2O)_3$ . La molécula 1 en  $(H_2O)_2$  representa al donador del átomo de H en el EPH.

Molécula	Cúmulo molecular		
	$H_2O$	$(H_2O)_2$	$(H_2O)_3$
1)	0.0	7.7	22.1
2)	—	10.7	21.5
3)	—	—	21.4

5.3. EFECTOS DE LA FORMACIÓN DE NUEVOS EPHS SOBRE AQUELLOS YA EXISTENTES EN EL SISTEMA  $(H_2O)_3$

---

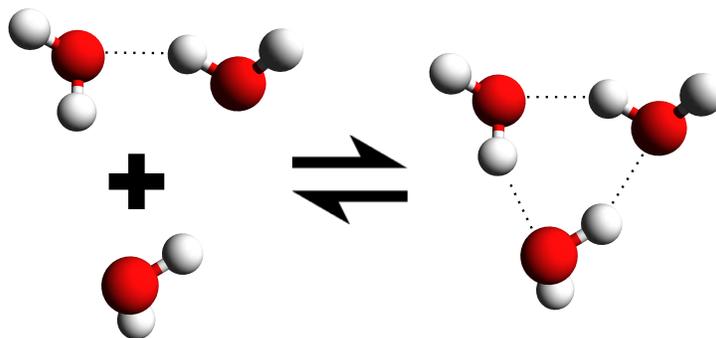


Figura 5.3: Formación del trímero de agua a partir de la adición de  $H_2O$  a  $(H_2O)_2$ .

Tabla 5.2: Energías de interacción (en kcal/mol) entre los distintos pares de moléculas de agua en  $(H_2O)_2$  y  $(H_2O)_3$ .

Pares	Cúmulo molecular	
	$(H_2O)_2$	$(H_2O)_3$
1-2	-21.7	-25.4
1-3	—	-25.7
2-3	—	-23.9

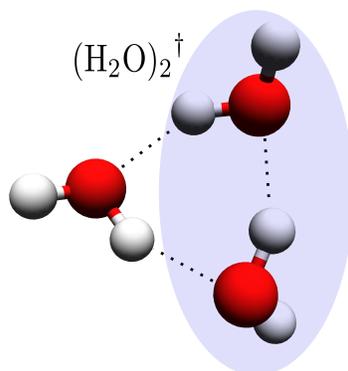


Figura 5.4: Par de moléculas de agua dentro de  $(H_2O)_3$ . Este sistema es designado como  $(H_2O)_2^\dagger$ .

Considérese ahora, la energía de un par de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  dentro de la estructura de  $(\text{H}_2\text{O})_3$  como se muestra en la Figura 5.4. Este sistema es denominado como  $(\text{H}_2\text{O})_2^\dagger$  y su energía está dada por

$$E[(\text{H}_2\text{O})_2^\dagger] = E_{\text{net}}[(\text{H}_2\text{O})_A] + E_{\text{net}}[(\text{H}_2\text{O})_B] + E_{\text{int}}[(\text{H}_2\text{O})_A \cdots (\text{H}_2\text{O})_B]. \quad (5.5)$$

Cualquier elección de pares dentro del trímero en la ecuación (5.5) conduce a una energía mayor que la asociada a  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Esto significa que la adición de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  desestabiliza al dímero original. Lo anterior se debe a que el aumento en la energía de interacción del EPH en  $(\text{H}_2\text{O})_2^\dagger$  con respecto de  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , no es suficiente para contrarrestar el incremento en la energía de deformación sufrida por esta especie como consecuencia de la adición de una tercera molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , como se puede apreciar en la Tabla 5.3. A pesar de esto, el proceso esquematizado en la Figura 5.3 es favorable porque en él se da la formación de dos EPHs que son más fuertes que el EPH en  $(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Tabla 5.3: Energía asociada a los procesos  $(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_2^\dagger$  y  $(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_3^\dagger$ , así como la diferencia entre las correspondientes energías de interacción. Valores en kcal/mol.

Energía	$(\text{H}_2\text{O})_2^\dagger - (\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{H}_2\text{O})_3^\dagger - (\text{H}_2\text{O})_3$
$E_{\text{form}}$	1.48	4.42
$\Delta E_{\text{int}}$	-2.50	7.13

Es importante señalar que la desestabilización de  $(\text{H}_2\text{O})_3^\dagger$  en  $(\text{H}_2\text{O})_4$  bajo este esquema es mayor que la que presenta  $(\text{H}_2\text{O})_2^\dagger$  en  $(\text{H}_2\text{O})_3$  debido a que en  $(\text{H}_2\text{O})_3^\dagger$  hay rompimiento de un EPH respecto a  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , incluso  $|E_{\text{int}}|$  es mayor en  $(\text{H}_2\text{O})_3$  que en  $(\text{H}_2\text{O})_3^\dagger$ . No obstante, nuevamente se forman dos EPHs más fuertes que los del cúmulo original al agregarse una molécula de agua al sistema.

## 5.4. Energías de deformación e interacción

La magnitud de los valores  $E_{\text{int}}$  y  $E_{\text{def}}$  se incrementa con el número de moléculas de agua en el cúmulo, siendo cada vez más negativa la primera y más positiva la segunda, como se aprecia en

#### 5.4. ENERGÍAS DE DEFORMACIÓN E INTERACCIÓN

la Figura 5.5. No obstante  $|E_{\text{int}}|$  crece más rápido con el tamaño del cúmulo que  $|E_{\text{def}}|$  por ende  $|E_{\text{form}}|/n$  aumenta con la adición de moléculas de agua al cúmulo molecular, como se puede observar en la Luego, los efectos cooperativos finales del EPH resultan de la cancelación parcial de dos efectos que por sí mismos son muy grandes. Tales cancelaciones se presentan en otras instancias dentro de la química, como es la anulación de efectos hipsocrómicos y batocrómicos dentro de proteínas fotorreceptoras. [51]

El aumento de  $E_{\text{def}}$  con respecto a  $n$  no debe interpretarse como efectos anticooperativos, los cuales se presentan cuando existen dobles donadores o aceptores de átomos de hidrógeno en EPHs [18]. El aumento en la energía de deformación indica únicamente un mayor cambio en la estructura electrónica de las moléculas de agua dentro de un cúmulo en relación con la molécula de agua aislada, conforme crece el tamaño del sistema.

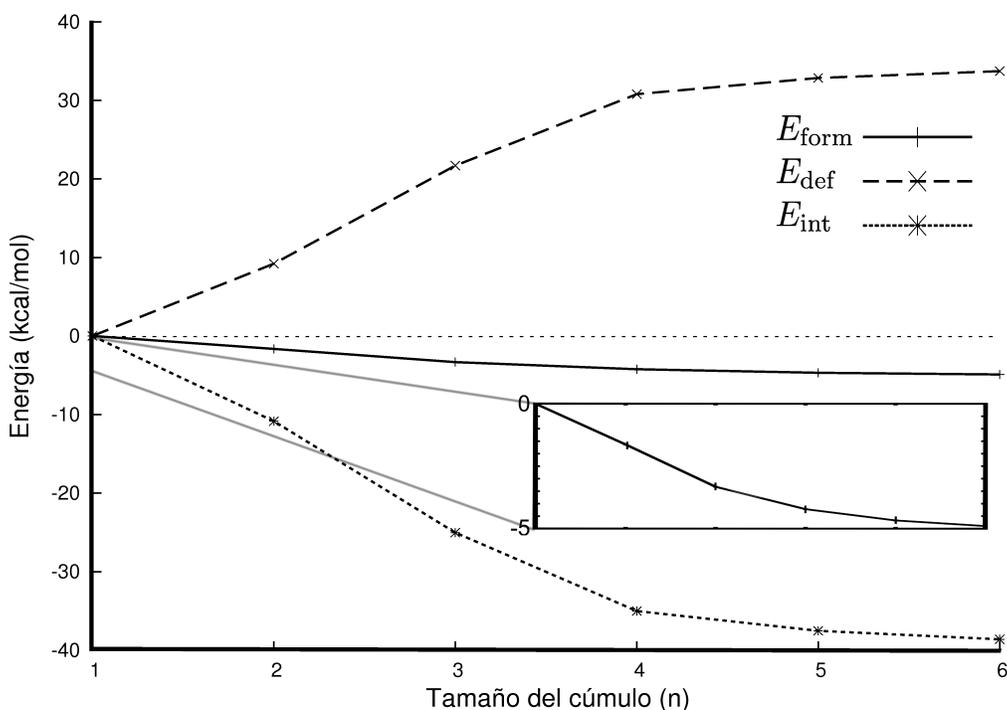


Figura 5.5: Energías de formación, deformación e interacción por molécula de agua como función del tamaño del cúmulo molecular  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , para  $n=2-6$ .

Esto es concordante con el hecho que al añadir moléculas de agua al agregado, el momento dipolar de los monómeros crezca [50], y vaya desde 1.98 D en una molécula de agua aislada a 2.60 D en la

## 5.5. DESCOMPOSICIÓN DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN ENTRE MOLÉCULAS DE AGUA: ENERGÍAS CLÁSICA Y DE INTERCAMBIO

---

fase líquida [52]. , como se puede apreciar en la Figura 5.6.

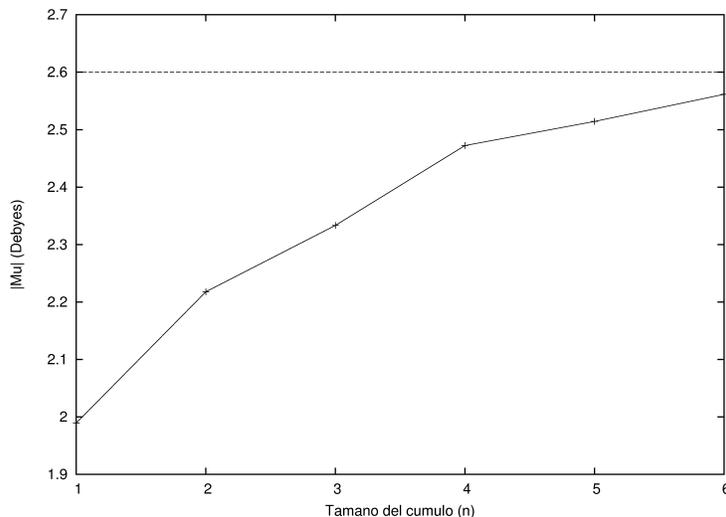


Figura 5.6:  $|\mu|$  de una molécula de agua en cada uno de los sistemas estudiados. La línea punteada es el valor correspondiente al momento dipolar del agua cuando se pasa del estado gaseoso al líquido. [52]. Valores en Debyes.

### 5.5. Descomposición de la energía de interacción entre moléculas de agua: energías clásica y de intercambio

Al hacer la descomposición de la energía de interacción en sus componentes clásico y de intercambio<sup>2</sup> se observa que el valor absoluto de dichas contribuciones aumenta con el tamaño del cúmulo como se muestra en la Figura 5.7. Asimismo, se puede apreciar que ambos componentes son siempre atractivos y que  $V_X$  es mayor en magnitud que  $V_{cl}$ , es decir, la componente más relevante a la energía de interacción es la de intercambio. Dicho aumento en la magnitud de  $V_X$  es consistente con el incremento en la deslocalización electrónica entre moléculas de agua<sup>3</sup>

---

<sup>2</sup>La aproximación de HF no presenta correlación coulombica, por lo que este componente de la energía de interacción en IQA no se considera en el análisis de esta sección.

<sup>3</sup> $\delta(\Omega, \Omega')$  se define como

5.5. DESCOMPOSICIÓN DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN ENTRE MOLÉCULAS DE AGUA: ENERGÍAS CLÁSICA Y DE INTERCAMBIO

$$\delta(\mathcal{G}, \mathcal{H}) = \left| \int_{\mathcal{G}} \int_{\mathcal{H}} \rho^{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right| \quad (5.7)$$

que ha sido calculado conforme aumenta el tamaño del cúmulo molecular [50]. Por otra parte, la consideración de la correlación electrónica en la Figura 5.2, sugiere que la contribución  $V_{XC}$  debe ser todavía de mayor magnitud que  $V_X$ .

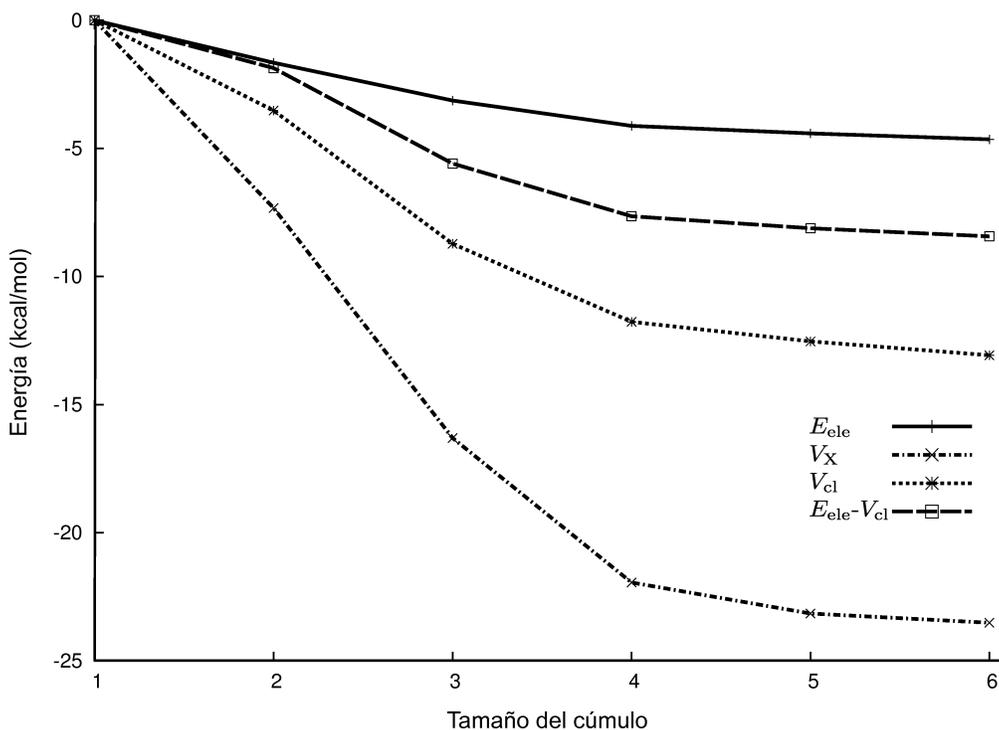


Figura 5.7: Energías clásica, electrostática y de intercambio por molécula de agua como función del tamaño del cúmulo molecular  $(H_2O)_n$ , para  $n=2 \dots 6$ .

Al graficar la energía electrostática entre moléculas de agua como función del tamaño de  $(H_2O)_n$ , es apreciable que esta también aumenta en magnitud conforme aumenta  $n$ , para  $n=2 \dots 6$ . De igual manera, la diferencia entre la energía clásica y la electrostática,  $V_{cl} - E_{ele}$ , la cual representa los

$$\delta(\Omega, \Omega') = \left| \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho^{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right| \quad (5.6)$$

y es una medida de la deslocalización electrónica entre las dos cuencas  $\Omega$  y  $\Omega'$ .

### 5.5. DESCOMPOSICIÓN DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN ENTRE MOLÉCULAS DE AGUA: ENERGÍAS CLÁSICA Y DE INTERCAMBIO

efectos de inducción y transferencia de carga, y que se muestra en la Figura 5.7, se vuelve más atractiva con el tamaño del sistema. Esto también es consistente con el aumento en la polarización de los monómeros de agua con el crecimiento del cúmulo molecular. Un análisis mediante la teoría de átomos en moléculas en estos sistemas muestra que las cargas de los hidrógenos puente y los oxígenos se vuelven más positivas y negativas respectivamente con el tamaño del sistema [50].

En lo que respecta a las interacciones intermoleculares por pares atómicos, analizamos primeramente el dímero de agua cuya numeración de los átomos se presenta en la Figura 5.8.

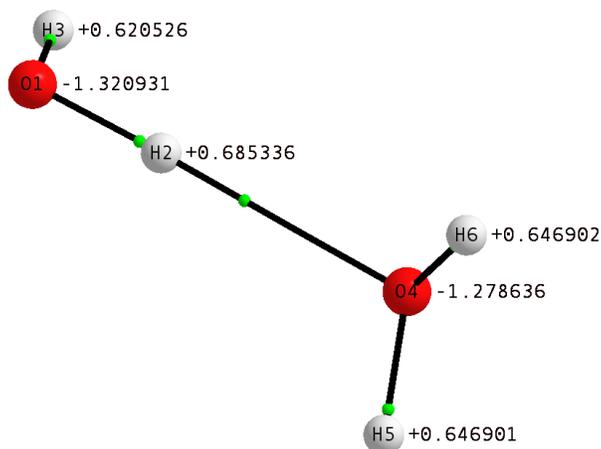


Figura 5.8: Numeración de los átomos en  $(\text{H}_2\text{O})_2$  usada para la discusión de las interacciones atómicas en este cúmulo, así como sus cargas parciales,  $q(\Omega)$ .

En la Tabla 5.4 se puede observar por un lado que las únicas contribuciones importantes a la energía de intercambio vienen de los pares O1-O4 y H2-O4, donde H2 es el hidrógeno puente del dímero de agua. Por otra parte, las interacciones de todos los pares de átomos contribuyen a la energía clásica, siendo que en aquellos pares con átomos de carga parcial con el signo opuesto (igual) resultan en interacciones atractivas (repulsivas).

Ahora bien, al analizar por un lado las energías de intercambio entre los oxígenos de las distintas moléculas y por otro, entre los oxígenos de una molécula y los hidrógenos puente de otra se aprecia que la magnitud de ambas cantidades crece conforme crece el tamaño del cúmulo. El aumento de

## 5.6. IMPORTANCIA DE LOS PRIMEROS Y SEGUNDOS VECINOS EN LOS CÚMULOS $(H_2O)_N$

---

Tabla 5.4: Interacciones intermoleculares entre pares de átomos de diferentes moléculas en el dímero de agua. La numeración se muestra en la Figura 5.8 y los valores se presentan en unidades atómicas.

Pares	$V_{cl}$	$V_X$
O1-O4	0.306120	-0.009494
O1-H5	-0.140870	-0.000061
O1-H6	-0.140874	-0.000061
H2-O4	-0.219283	-0.013496
H2-H5	0.096684	-0.000074
H2-H6	0.096687	-0.000074
H3-O4	-0.125232	-0.000094
H3-H5	0.057772	0.000000
H3-H6	0.057773	0.000000

$|V_X|$  está relacionado con un incremento en el carácter covalente del EPH con el tamaño del sistema.

## 5.6. Importancia de los primeros y segundos vecinos en los cúmulos $(H_2O)_n$

En lo que concierne a la importancia relativa de las interacciones a primeros y segundos vecinos, la Figura 5.10 muestra que las contribuciones a la energía de intercambio provienen principalmente de la interacción entre primeros vecinos, mientras que la energía clásica se ve afectada también por la presencia de otros monómeros más lejanos.

De manera similar, en la Figura 5.11 se observa que tanto  $E_{ele}$  como  $V_{cl} - E_{ele}$  tienen un fuerte componente debido a segundos vecinos<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Las contribuciones de dos terceros vecinos en  $(H_2O)_6$  son aproximadamente la mitad de las correspondientes a dos segundos vecinos.

5.6. IMPORTANCIA DE LOS PRIMEROS Y SEGUNDOS VECINOS EN LOS CÚMULOS  $(H_2O)_N$

---

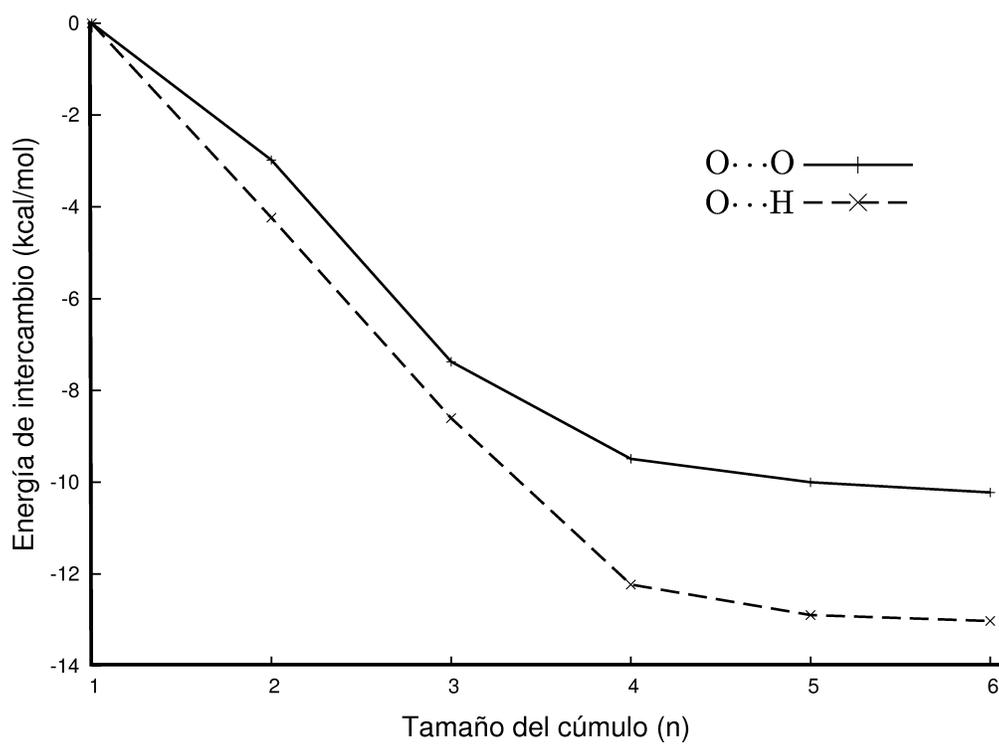


Figura 5.9: Energías de intercambio ( $V_X$ ) entre  $O \cdots O$  y entre  $O \cdots H_{\text{puente}}$  en kcal/mol por molécula de agua de los sistemas  $(H_2O)_n$ ,  $n=2-6$ .

5.6. IMPORTANCIA DE LOS PRIMEROS Y SEGUNDOS VECINOS EN LOS CÚMULOS  $(H_2O)_N$

---

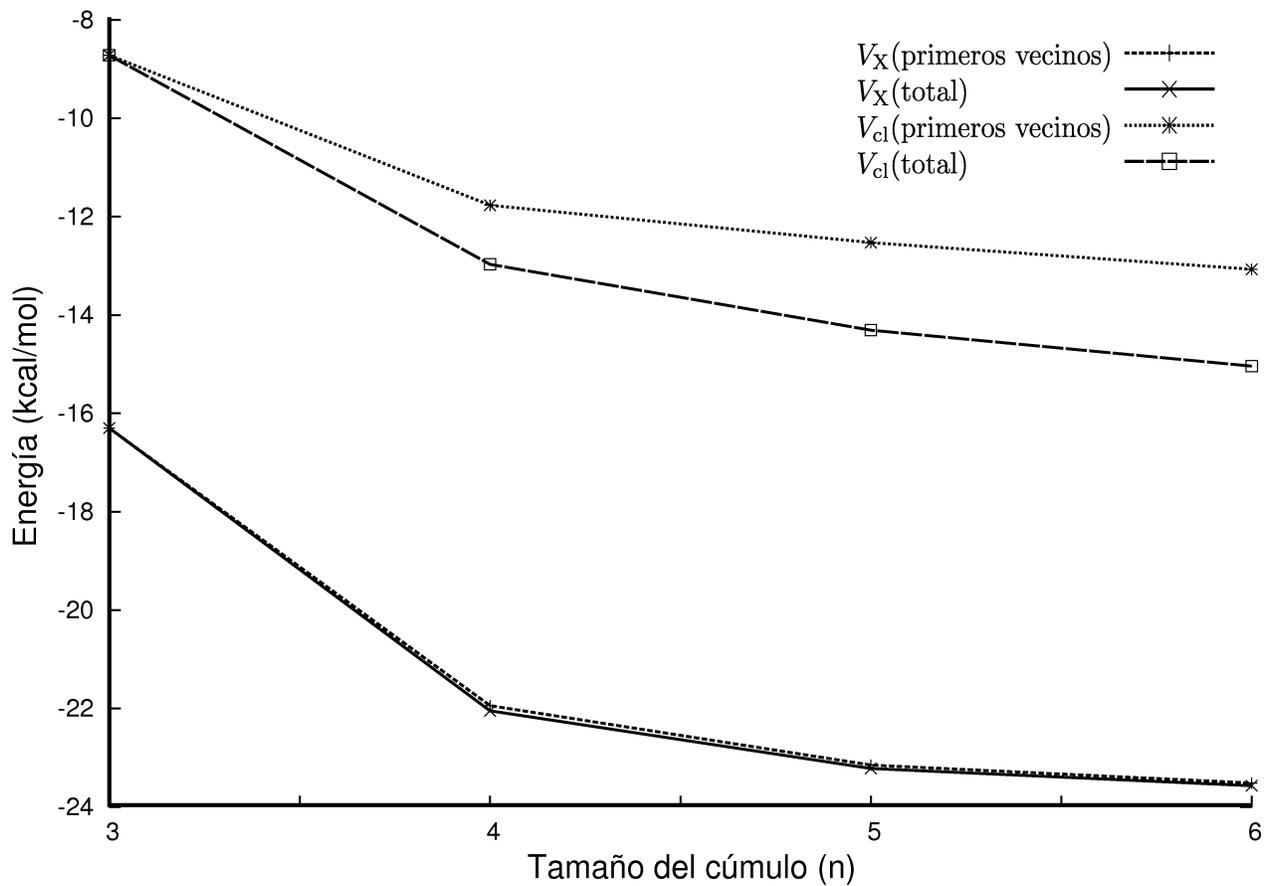


Figura 5.10: Energías de intercambio y clásicas por molécula de agua en sistemas  $(H_2O)_n$   $n=2 \dots 6$ , tomando en cuenta las interacciones entre todos los monómeros y únicamente entre primeros vecinos.

5.6. IMPORTANCIA DE LOS PRIMEROS Y SEGUNDOS VECINOS EN LOS CÚMULOS  $(H_2O)_N$

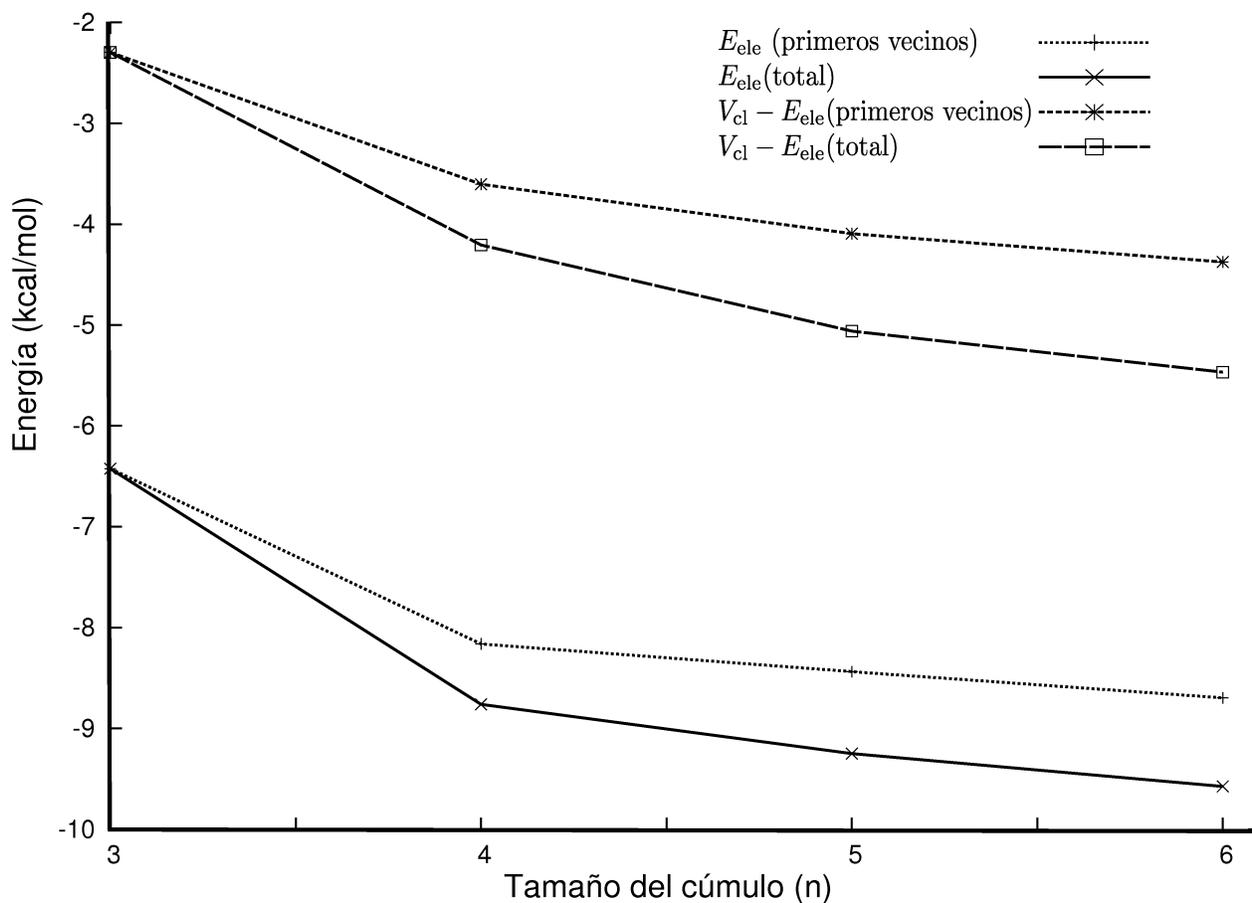


Figura 5.11: Energía electrostática y diferencias entre la energía clásica y electrostática por molécula de agua en sistemas  $(H_2O)_n$  tomando en cuenta las interacciones entre todos los monómeros y únicamente entre primeros vecinos.

## 5.7. Interacciones intramoleculares

Podemos considerar que la interacción intramolecular más relevante en los sistemas de estudio de esta tesis es  $O-H_{\text{puente}}$ . La Figura 5.12 muestra las contribuciones a la energía de interacción para este enlace covalente. Debido a que los átomos de  $H_{\text{puente}}$  (O) adquieren una carga más positiva (negativa) cuando crece  $(H_2O)_n$  [50] es razonable esperar que la contribución clásica a la energía se vuelva más estabilizante conforme aumenta el tamaño del cúmulo, lo cual se observa en la Figura 5.12.

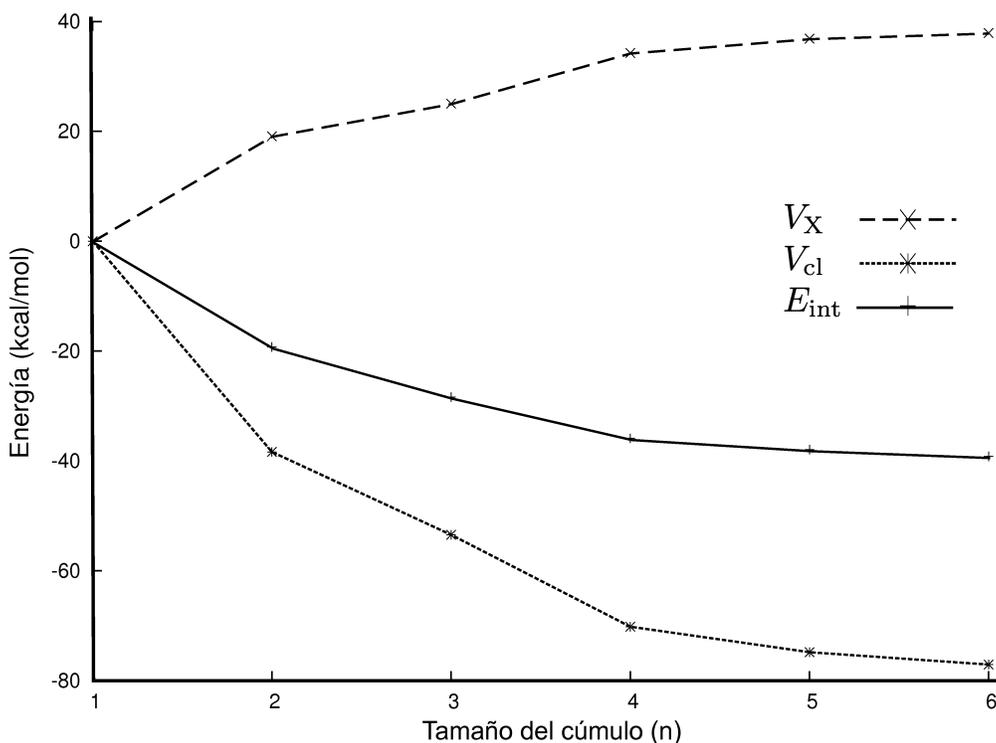


Figura 5.12: Energías de interacción, de intercambio y clásica del enlace covalente  $O-H_{\text{puente}}$  como función del tamaño del cúmulo de agua  $(H_2O)_n$ , para  $n=2 \dots 6$ .

En contraparte, la energía de intercambio se vuelve menos negativa, es decir, disminuye su magnitud con el número de moléculas de agua en el cúmulo molecular. Esto es consistente con el hecho que el índice de deslocalización disminuya para los átomos O y  $H_{\text{puente}}$  en una molécula de agua desde  $H_2O$  hasta  $(H_2O)_6$ , y se observe una disminución de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace correspondiente al enlace  $O-H_{\text{puente}}$  conforme aumenta el número de moléculas de agua en el cúmulo, como se pueden apreciar en la tabla 5.5. Todo lo anterior sugiere que disminuye

el carácter covalente del enlace.

Tabla 5.5: Deslocalización electrónica entre átomos de oxígeno e hidrógenos puente, así como la densidad en el punto crítico de enlace entre los mismos. Valores en unidades atómicas.

Tamaño	Deslocalización	Densidad
2	2.587137	0.363606
3	2.427623	0.352746
4	2.151656	0.340832
5	2.071573	0.337883
6	2.042458	0.337708

De esta manera, aunque la magnitud de la energía de interacción  $O-H_{\text{puente}}$  aumenta con el tamaño de  $(H_2O)_n$  la presencia de un enlace, en el sentido químico, se ve desfavorecida. Este comportamiento es compatible con lo esperado para efectos cooperativos: a mayor fuerza del EPH,  $X-H \cdots A$ , se espera un debilitamiento del enlace  $X-H$  [18].

Entonces, se puede decir que los efectos cooperativos del EPH son apreciables en la formación de cúmulos de agua pequeños, y que esto se puede seguir a diferentes niveles de análisis, desde las diferencias de energía calculadas para los distintos sistemas, hasta el comportamiento puntual del enlace entre el oxígeno y el hidrógeno que funge de puente.

## Capítulo 6

# Conclusiones

Las conclusiones más importantes de este trabajo son:

1. Los efectos cooperativos del EPH en cúmulos de agua son recuperados de manera cualitativa por el método no correlacionado de HF. Sin embargo, la consideración de la correlación electrónica es necesaria para una descripción cuantitativa del fenómeno.
2. La adición de una molécula de agua a un sistema  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 1 - 5$ , aumenta la magnitud de las energías de interacción y de deformación entre los monómeros. Esto implica que los efectos cooperativos del EPH en cúmulos de agua pequeños resultan de un compromiso entre estas dos contribuciones a la energía de formación.
3. La descomposición de la energía de interacción entre monómeros dentro de los cúmulos de agua estudiados indica que las componentes clásica y de intercambio son atractivas. La magnitud de ambas aumenta con el tamaño del cúmulo molecular. La energía electrostática obedece un comportamiento similar. También se observó que la componente más importante de la energía de interacción entre las moléculas de agua es el de intercambio.
4. Las componentes clásica y electrostática de la energía de interacción tienen contribuciones importantes de primeros y segundos vecinos. Por otro lado  $V_X$  depende únicamente de los primeros vecinos.
5. Los resultados de esta investigación son consistentes con estudios de la topología de la densidad electrónica en estos mismos sistemas [50].

- 
6. En términos químicos se puede señalar que en la formación de los cúmulos de agua pequeños se da un aumento en el carácter covalente del EPH, pero también sucede una mayor interacción electrostática debido a la deformación sufrida por las nubes electrónicas de las moléculas de agua al acercarse conforme crece el tamaño del cúmulo.

## Capítulo 7

# Trabajo futuro

Quizá la extensión más conspicua de este trabajo es la consideración de la correlación electrónica en el análisis dentro del método de IQA el cual está implementado para los métodos HF, de campo autoconsistente con un espacio activo completo (CASSCF, por sus iniciales en inglés), así como CI truncado y FCI.

Debido a que

- FCI no se puede llevar comúnmente a la práctica,
- el método de CI truncado no es consistente en tamaño y
- los métodos HF y CASSCF no incluyen correlación dinámica,

es deseable expandir la partición de IQA a métodos basados en una sola referencia que consideren la correlación dinámica. Al respecto García Revilla et. al [53] están implementando la metodología IQA con la aproximación CC de capa cerrada. Cuando dicha implementación se encuentre terminada, sería deseable ver el efecto de la correlación dinámica en el análisis presentado en esta tesis.

Otros ramales posibles del presente trabajo se plantean en dos sentidos:

- Hacer un análisis por el método IQA de las energías de interacción de las diferentes geometrías que presenta el hexámero de agua. Sería interesante comparar las particiones de la energía cor-

---

respondientes al hexámero en forma de anillo, bote, jaula y libro observados experimentalmente por Perez et al. [26] recientemente.

- Estudiar cúmulos de agua mayores, con el fin de analizar efecto anticooperativos que se puedan presentar en estos [54]. Al aumentar el tamaño del cúmulo se pueden presentar estos efectos, los cuales disminuyen la fuerza de los EPH pero que al mismo tiempo aumentan la cantidad de estos.

## Apéndice A

# Efectos del método de estructura electrónica, base orbital y geometría de los monómeros sobre el cálculo de la energía electrostática

Al realizar el cálculo de la energía electrostática para los sistemas  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , con  $n = 2 \dots 6$  con las aproximaciones HF, MP2 y QCISD sobre una geometría dada se observó que la correlación electrónica no es un factor determinante. En la Figura A.1a), se puede apreciar lo anterior, pues la curva no varía de manera apreciable si cambiamos el nivel de teoría. De esta manera podemos afirmar que HF describe correctamente a la energía electrostática, lo cual concuerda con que esta sea una propiedad de primer orden bien descrita en ausencia de correlación electrónica.

Al repetir estos cálculos cambiando ahora la base y usando únicamente la aproximación MP2 se obtienen resultados similares. Las curvas que se obtienen son esencialmente iguales, como se puede apreciar en la Figura A.1b). El cálculo de la energía electrostática involucra la obtención de la densidad electrónica de cada molécula por separado, de modo que no puede existir BSSE.

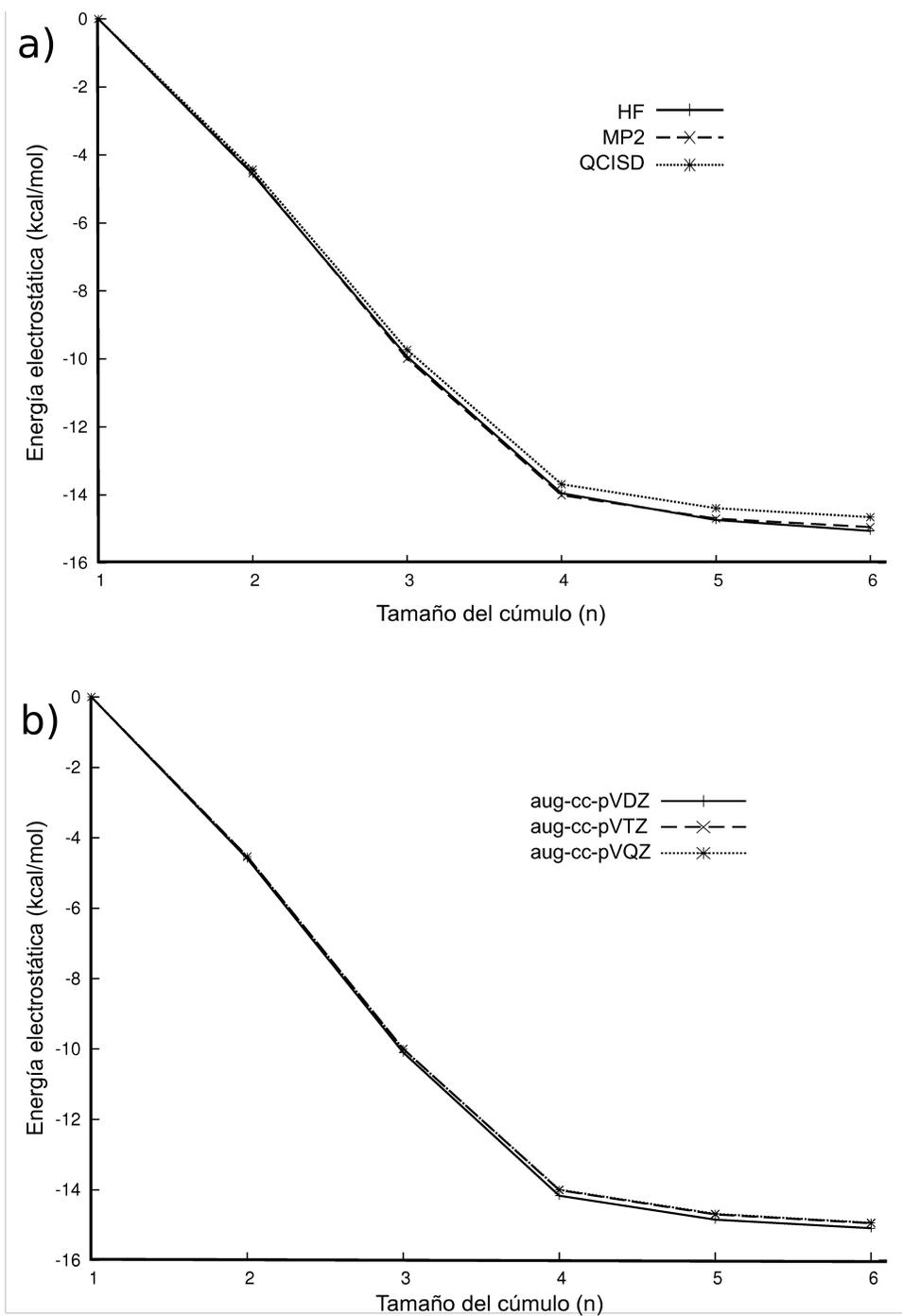


Figura A.1: Energía electrostática por molécula de agua calculada a) usando diferentes niveles de teoría con la base aug-cc-pVTZ y b) usando diferentes bases con el método MP2.

---

Debido a que la energía electrostática se calcula en función de las densidades electrónicas sin perturbar [40], se lleva a cabo una optimización con los parámetros moleculares restringidos, es decir, con los monómeros congelados o fijos. En la Figura A.2 se observa una comparación de  $E_{\text{ele}}$  para geometrías con monómeros fijos y libres calculadas en con los niveles de teoría HF y MP2.

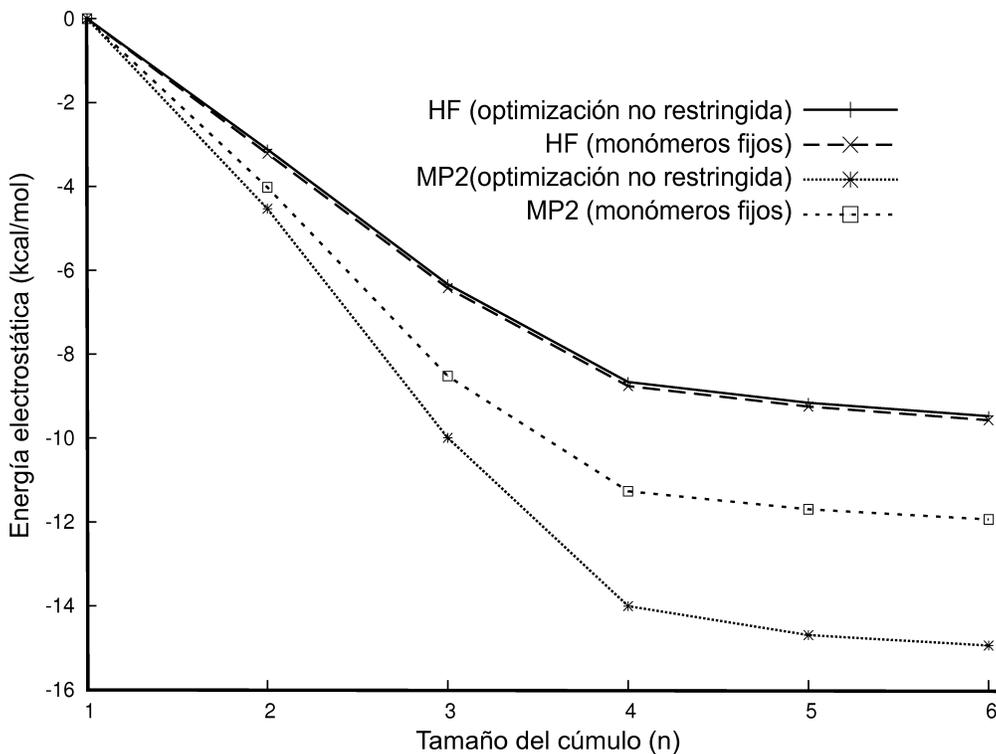


Figura A.2: Energía electrostática por molécula de agua como función del tamaño del cúmulo considerando optimizaciones de geometría con monómeros fijos y no restringidos.

A partir de la gráfica de la Figura A.2 se puede afirmar que el cálculo de la energía electrostática en la aproximación MP2 es mucho más sensible a los cambios en la geometría que su contraparte en el nivel HF.

# Bibliografía

- [1] M. E. Miller and K. Taube. *An Illustrated Dictionary of the Gods and Symbols of Ancient Mexico and the Maya*. Thames & Hudson, 1997.
- [2] R. Xirau. *Introducción a la Historia de la Filosofía*. UNAM, 2009.
- [3] S. Solomon, K. H. Rosenlof, R. W. Portmann, J. S. Daniel, S. M. Davis, T. J. Sanford, and G.-K. Plattner. Contributions of stratospheric water vapor to decadal changes in the rate of global warming. *Science*, 327:1219–23, 2010.
- [4] M. C. Das, S. B. Maity, and P. K. Bharadwaj. Supramolecular association of water molecules forming discrete clusters in the voids of coordination polymers. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 13:76–90, 2009.
- [5] D. L. Nelson and M. M. Cox. *Lehninger Principles of Biochemistry*. W. H. Freeman, 2004.
- [6] W. Stumm and J. J. Morgan. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley, 1995.
- [7] J. Ippolito, K. Barbarick, D. M. Heil, J. P. Chandler, and E. F. Redente. Phosphorus retention mechanisms of a water treatment residual. *J. Environ. Qual.*, 32:1857–64, 2001.
- [8] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, and D. C. Clary. Characterization of a cage form of the water hexamer. *Nature*, 381:501–503, 1996.
- [9] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, R. C. Cohen, P. L. Geissler, and R. J. Saykally. Unified description of temperature-dependent hydrogen-bond rearrangements in liquid water. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102:14171–4, 2005.

- [10] N. A. Campbell, B. Williamson, and R. J. Heyden. *Biology: Exploring Life*. Pearson Prentice Hall, 2006.
- [11] J. Clayton. *50 Years of DNA*. Palgrave Macmillan, 2003.
- [12] R. T. Morrison and R. N. Boyd. *Organic Chemistry*. Prentice Hall, 1992.
- [13] *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook of Chemistry & Physics)*. CRC Press, 2006.
- [14] R. Chang. *Chemistry*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2006.
- [15] J. E. McMurry. *Organic Chemistry (with InfoTrac Printed Access Card)*. Brooks Cole, 2003.
- [16] D. Halliday, R. Resnick, and K. S. Krane. *Physics, Volume 1*. Wiley, 2001.
- [17] D. Voet and J. G. Voet. *Biochemistry*. Wiley, 2010.
- [18] Thomas Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41:48–76, 2002.
- [19] Gastone Gilli and Paola Gilli. *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography)*. Oxford University Press, USA, 2009.
- [20] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, and D. J. Nesbitt. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.*, 83:1637–1641, 2011.
- [21] S. Scheiner. *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective (Topics in Physical Chemistry)*. Oxford University Press, USA, 1997.
- [22] K. Liu and J. D. Cruzan. Water clusters. *Science*, 271:929–933, 1996.
- [23] H. S. Frank. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discuss. Faraday Soc.*, 1957.
- [24] O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine. CI study of the water dimer potential surface. *JCP*, 64:1351–1361, 1976.

- [25] E. Clementi, W. Kolos, G. C. Lie, and G. Ranghino. Nonadditivity of interaction in water trimers. *Int. J. Quantum Chem.*, 17:377–398, 1980.
- [26] C. Perez, M. T. Muckle, D. P. Zaleski, N. a. Seifert, B. Temelso, G. C. Shields, Z. Kisiel, and B. H. Pate. Structures of Cage, Prism, and Book Isomers of Water Hexamer from Broadband Rotational Spectroscopy. *Science*, 336:897–901, 2012.
- [27] D. McQuarrie. *Quantum Chemistry (Physical Chemistry Series)*. University Science Books, 1983.
- [28] F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. Dover Publications, 1990.
- [29] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2001.
- [30] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley, 2000.
- [31] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999.
- [32] G. B. Arfken, H. J. Weber, and F. Harris. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, 2000.
- [33] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. John Wiley & Sons, 2002.
- [34] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (Dover Books on Chemistry)*. Dover Publications, 1996.
- [35] John a. Pople, Martin Head-Gordon, and Krishnan Raghavachari. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. *The Journal of Chemical Physics*, 87(10):5968, 1987.
- [36] M. A. Blanco and E. Francisco. Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *Molecules*, pages 1096–1109, 2005.
- [37] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe. *Methods of Molecular Quantum Mechanics (Theoretical chemistry; a series of monographs)*. Academic Press Inc, 1969.

- [38] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)*. Oxford University Press, USA, 1994.
- [39] Todd Keith. Página de internet de aimall, 2012. <http://aim.tkgristmill.com>.
- [40] A. J. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces (International Series of Monographs on Chemistry)*. Oxford University Press, USA, 1997.
- [41] D. S. Kosov and P. L. A. Popelier. Convergence of the multipole expansion for electrostatic potentials of finite topological atoms. *J. Chem. Phys.*, 113:3969, 2000.
- [42] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 14:1347–1363, 1993.
- [43] C. Møller and M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.*, 46:618–622, 1934.
- [44] Jr. Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90:1007–1023, 1989.
- [45] D. Boese, G. Jansen, M. Torheyden, S. Höfener, and W. Klopper. Effects of counterpoise correction and basis set extrapolation on the MP2 geometries of hydrogen bonded dimers of ammonia, water, and hydrogen fluoride. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:1230–8, 2011.
- [46] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A.

- Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [47] PROMOLDEN program, Unpublished results. Universidad de Oviedo.
- [48] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, et al. Molpro, version 2010.1, a package of ab initio programs, 2010.
- [49] Todd Keith. Aimall (version 12.06.03), 2012. TK Gristmill Software, 820 Overland Park KS, USA, 2012 (aim.tkgristmill.com).
- [50] T. Rocha-Rinza. *Estudio de las propiedades topológicas de la densidad electrónica de cúmulos de agua*. Tesis para obtener el título de Químico, Facultad de Química, UNAM, 2003.
- [51] T. Rocha-Rinza, K. Sneskov, O. Christiansen, and Olf Ryde. Unraveling the similarity of the photoabsorption of deprotonated p-coumaric acid in the gas phase and within the photoactive yellow protein. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:1585–1589, 2011.
- [52] J. K. Gregory. The Water Dipole Moment in Water Clusters. *Science*, 275:814–817, 1997.
- [53] M. Garcia-Revilla, R. Chavez-Calvillo, E. Francisco, A. Martin-Pendas, and T. Rocha-Rinza. *Interacting Quantum Atoms at the correlated level by means of closed shell coupled cluster theory*. Resultados no publicados.
- [54] Abedien Zabardasti, Ali Kakanejadi, Fatemeh Ghenaatian, and Zeinab Bigleri. A theoretical study of cooperative and anticooperative effects on hydrogen-bonded clusters of water and the cyanuric acid. *Molecular Simulation*, 36:960–968, 2010.