



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

Efectos cooperativos y anticooperativos en
interacciones por puente de hidrógeno en distintos
arreglos del hexámero de agua

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

P R E S E N T A

Víctor Arturo Mora Gómez



MÉXICO D.F.

2013



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

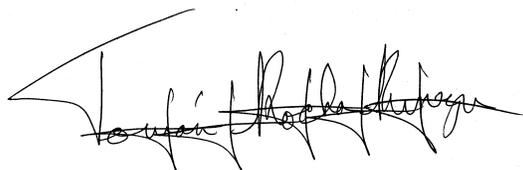
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.

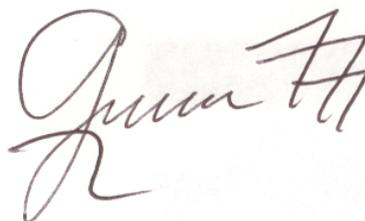
Jurado asignado:

Presidente	Dr. Rafael Moreno Esparza
Vocal	Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez
Secretario	Dr. Tomás Rocha Rinza
Primer Suplente	Dr. J. Jesús Hernández Trujillo
Segundo Suplente	Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

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



Dr. Tomás Rocha Rinza
Asesor de Tesis



Dr. Marco Antonio García Revilla
Supervisor técnico



Víctor Arturo Mora Gómez
Sustentante

Índice general

1. Introducción	4
1.1. Enlace de puente de hidrógeno	5
1.2. Cooperatividad y anticooperatividad del enlace de puente de hidrógeno en cúmulos de agua	7
1.3. Objetivos	10
2. Marco Teórico	11
2.1. Generalidades	11
2.1.1. Ecuación de Schrödinger	12
2.2. Métodos ab-initio	13
2.2.1. Aproximación de Hartree-Fock	14
2.2.2. Teoría de perturbaciones de Rayleigh y Schrödinger	21
2.2.3. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset	24
2.3. Átomos cuánticos interactuantes	29
2.4. Energía electrostática a partir de las integrales mono y bielectrónicas	34
2.5. Detalles computacionales	36
3. Resultados y discusión	38
3.1. Bases y métodos	38
3.2. Efectos cooperativos y anticooperativos del enlace de puente de hidrógeno a partir de la partición energética de IQA	39
4. Conclusiones	50

Capítulo 1

Introducción

El agua es un compuesto esencial en diversos procesos de interés químico, biológico, industrial, ecológico, etc. Algunos estudios realizados durante la última década que evidencian este hecho son:

Estructuras de cúmulos de agua adsorbidos en electrodos de oro bajo la influencia de potenciales negativos, determinadas mediante cálculos DFT.[1] En este trabajo se hace interaccionar el hexámero de agua en su conformación de silla con la superficie de un electrodo de oro modelada por un cúmulo de átomos de oro lo suficientemente grande para contener al cúmulo de agua. El potencial negativo impuesto a dicho electrodo se considera a través de un exceso de carga de uno y dos electrones. La estructura que involucra al cúmulo de oro dianiónico muestra la formación de una especie que contiene ciclos antidrómicos¹, es decir con moléculas de agua que actúan como donadores o aceptores dobles de protón en enlaces de puente de hidrógeno (EPH).

Interacción de cúmulos de agua con compuestos organometálicos. [3] X.-Z. Tian *et al.* reportaron la interacción entre $[\text{Zn}(\mu-(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{L})(\text{BDC})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ donde L =2-(piridina-4-yl)-1H-benzo[d]imidazol y H_2BDC = ácido terftálico, con tetrámeros y pentámeros de agua que contienen ciclos homodrómicos (*vide infra*) y antidrómicos que muestran una topología del agua sin precedentes.

¹En la presente tesis, ciclo homodrómico es aquel donde los enlaces de puente de hidrógeno siguen una misma dirección y ciclo antidrómico donde la orientación de estos enlaces cambia dentro de la estructura cíclica.[2]

Materiales supramoleculares unidos por EPHs que constituyen modelos que conectan la química molecular con la supramolecular. [4] Un estudio en 2008 de K. A. Siddiqui *et. al.* describe como la presencia de dos cúmulos de agua en conformación de anillo, uno hexamérico y otro octamérico, mantienen unido al complejo $[\text{Cu}(\text{nicotina})_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Estos anillos comparten dos moléculas de agua, de las cuales, una se encuentra como donadora doble de protón y la otra como aceptora doble de hidrógeno. El análisis por rayos X reveló la estructura tridimensional de dicho complejo, la cual se ve estabiliza por los EPHs entre los cúmulos de agua antes mencionados.

Enlaces de puente de hidrógeno en química atmosférica. [5] En 2006 C.-K. Siu estudió el sistema $\text{Cl}^-(\text{HCl})_4(\text{H}_2\text{O})_6$, donde el cúmulo de agua se encuentra en forma de libro y el cúmulo $\text{Cl}^-(\text{HCl})_4$ en forma tetraédrica distorsionada.[6] El cúmulo $\text{Cl}^-(\text{HCl})_4(\text{H}_2\text{O})_6$ se ve estabilizado por el gran número de EPHs formados. La importancia de este trabajo radica en el hecho que el HCl es un compuesto que daña la capa de ozono y este estudio contribuye a un mejor entendimiento de los efectos cooperativos y anticooperativos de ciertos arreglos del hexámero de agua en fase gas. La formación de estos cúmulos no se ve favorecida a temperatura ambiente y bajas altitudes. No obstante, esta situación cambia en las condiciones de la tropósfera, donde la abundancia relativa de estos cúmulos es lo bastante significativa para considerar su participación en reacciones en fase gas y en la formación de aerosoles así como en reacciones conducidas por la absorción de radiación solar.

Estos son algunos de los muchos trabajos en donde se estudian cúmulos de agua, algunos de los cuales se presentan en esta tesis. Otros ejemplos incluyen simulaciones de estos cúmulos sobre superficies de grafito [7] y su interacción con el ión O_2^- [8] y con compuestos de coordinación.[9]

Algunas de las propiedades más importantes de los cúmulos agua, se deben en gran medida a los EPHs que forman sus moléculas entre sí, los cuales se describen en la siguiente subsección.

1.1. Enlace de puente de hidrógeno

El EPH es la interacción intermolecular direccional más relevante y determina la conformación y agregación molecular, así como el funcionamiento de un gran número de sistemas químicos orgánicos e inorgánicos.[2]

1.1. ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO

Una definición general de EPH es:

Una interacción X-H...A se llamará EPH si 1) constituye un enlace local y 2) X-H actúa como donador de un protón hacia A.[2] A y X representan a cualquier especie química.

Una de las características más importantes de los EPH es su no aditividad, es decir, que en general la presencia de un EPH modifica la energía de otro dentro del sistema electrónico de interés. Las contribuciones aditivas y no aditivas a la energía de interacción entre moléculas pueden ser clasificadas en contribuciones de largo y corto alcance, como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Contribuciones a la energía de interacción entre moléculas.[10]

Contribución	¿Es aditiva?	Signo	Comentario
Largo alcance $U \sim R^{-n}$			
Electrostática	Sí	\pm	Depende fuertemente de la orientación.
Inducción	No	—	
Dispersión	Aprox.	—	Siempre presente.
Resonancia	No	\pm	Solo en estados degenerados.
Magnética	Sí	\pm	Muy pequeña.
Corto alcance $U \sim e^{-\beta R}$			
Intercambio	No	—	
Repulsión	No	+	Dominantes a corto alcance.
Transferencia de carga	No	—	Interacción donador-aceptor.
Penetración	Sí	—	Puede ser repulsiva a distancias muy cortas.
Amortiguamiento	Aprox.	+	Modifica a la dispersión y a la inducción.

1.2. Cooperatividad y anticooperatividad del enlace de puente de hidrógeno en cúmulos de agua

Si la existencia de un EPH fortalece (debilita) a otro, se dice que existen efectos cooperativos (anticooperativos) entre dichos EPHs. Para entender los efectos cooperativos del EPH, considérese la redistribución electrónica en una molécula de agua como consecuencia de la formación del EPH en el cúmulo (H_2O)₂ mostrado en la Figura 1.1a). De acuerdo con la definición de EPH, en la Figura

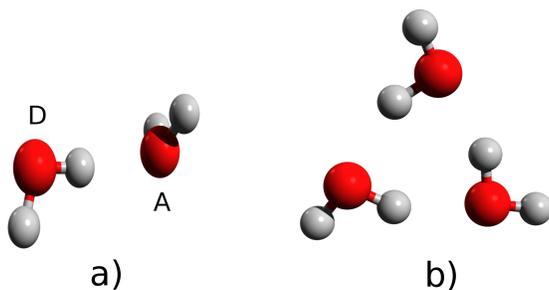


Figura 1.1: a) Dímero y b) trímero de agua. La molécula donadora y aceptora de protón dentro de (H_2O)₂ se denotan con las letras D y A respectivamente.

1.1a) existe una cesión incipiente de un protón de la molécula D (donadora de hidrógeno) hacia la molécula A (aceptora de hidrógeno). Esto trae consigo una transferencia de densidad electrónica en el sentido inverso, la cual puede ser relacionada con la participación de un par electrónico del átomo de oxígeno de la molécula de agua A. Este desplazamiento de densidad electrónica trae como consecuencia que la molécula D tenga un ligero exceso de carga electrónica, lo cual la hace una especie aceptora de protones más energética que una molécula de agua en el vacío. Asimismo, los hidrógenos de la molécula A son más ácidos que los de una molécula de agua aislada. Lo anterior es una explicación del hecho que cada uno de los EPHs del (H_2O)₃, los cuales se muestran en la Figura 1.1b), sean más fuertes que el de (H_2O)₂ en la Figura 1.1a). Los efectos cooperativos del EPH en cúmulos de agua se ven también reflejados en la reducción de la distancia entre átomos de oxígeno cuando se aumenta el tamaño del cúmulo como se muestra en la Figura 1.2.

1.2. COOPERATIVIDAD Y ANTICOOPERATIVIDAD DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO EN CÚMULOS DE AGUA

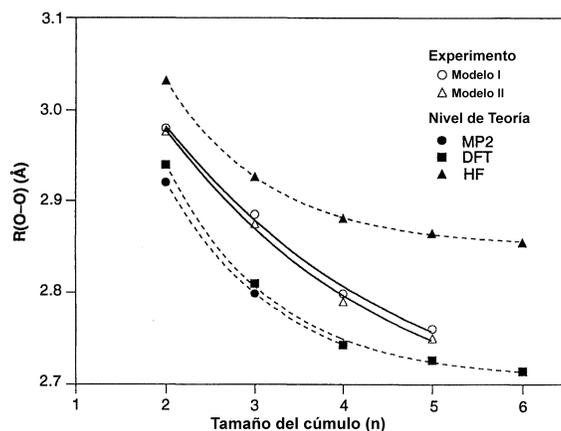


Figura 1.2: Distancia entre átomos de oxígeno contiguos en sistemas $(\text{H}_2\text{O})_n$ como función del tamaño del cúmulo molecular.[11]

En lo que concierne a los efectos anticooperativos del EPH, estos se presentan cuando un átomo o una molécula funge como un aceptor o donador doble de hidrógeno. Un ejemplo de esto se presenta en la Figura 1.3a) donde el arreglo de las moléculas donadoras de hidrógeno es comparable al de dos dipolos paralelos que se repelen mutuamente. Se tiene una situación similar cuando se consideran moléculas que actúan como donadoras dobles de protón. La Figura 1.3b) muestra un arreglo antidrómico, en el cual existe un cambio en el sentido de los EPHs, en contraste con ciclos homodrómicos mostrados en la Figura 1.3c) en los cuales los EPHs mantienen un mismo sentido.

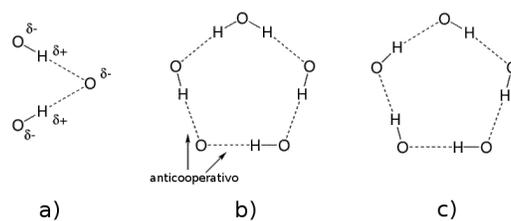


Figura 1.3: a) Anticooperatividad en EPHs. Las moléculas donadoras de protón asemejan dos dipolos paralelos que se repelen entre sí. b) Arreglo antidrómico de EPHs que resulta de la presencia de aceptores y donadores dobles de hidrógenos, lo que conduce a anticooperatividad local. c) Arreglo homodrómico de EPHs, el cual es preferido en cúmulos de agua pequeños y que presenta efectos cooperativos.[2]

1.2. COOPERATIVIDAD Y ANTICOOPERATIVIDAD DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO EN CÚMULOS DE AGUA

Esta tesis tiene como objetivo principal el estudio de efectos cooperativos y anticooperativos del EPH a través del estudio del hexámero de agua en forma de prisma, libro, caja y anillo. Estas estructuras se muestran en la Figura 1.4. Todos estos sistemas con excepción del cúmulo en forma

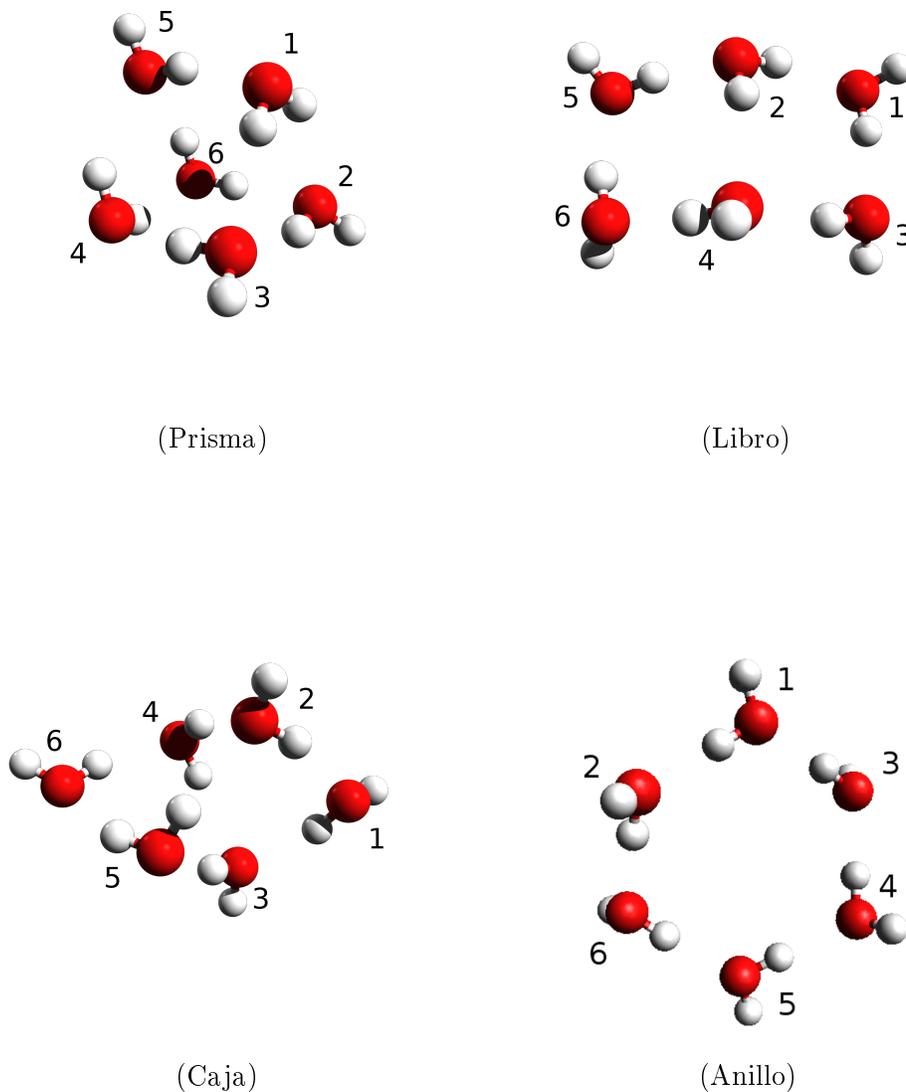


Figura 1.4: Hexámeros de agua estudiados en esta tesis. También se muestra la numeración de las moléculas utilizada en la discusión de resultados.

de anillo, presentan tanto ciclos antidrómicos como homodrómicos y por ende es posible estudiar efectos cooperativos y anticooperativos del EPH a través del análisis de estos cúmulos moleculares. Cabe destacar que las configuraciones del hexámero de agua mostradas en la Figura 1.4 han sido observadas recientemente de manera experimental [12]. En lo que concierne a los estudios computacionales se tiene que las formas presentadas en la Figura 1.4 son las estructuras más estables del $(\text{H}_2\text{O})_6$ con una separación de 1 kcal/mol o menor cuando se incluye la corrección de punto cero.[13, 14]

El análisis de los efectos cooperativos y anticooperativos del EPH en los hexámeros de agua de interés en esta tesis se realizó mediante una descomposición de la energía electrónica para cada uno de estos sistemas. Dicha partición se realizó con base en el método de átomos químicos interactuantes[15] (IQA, por sus iniciales en inglés) y el cálculo de energías electrostáticas utilizando integrales mono y bielectrónicas las cuales son un requisito previo a la realización de cualquier cálculo *ab-initio*.

1.3. Objetivos

Los objetivos más importantes de esta tesis son:

- Explicar los efectos cooperativos y anticooperativos del EPH en los arreglos del hexámero de agua mostrados en la Figura 1.4 a través de una partición de su energía electrónica mediante el método de IQA y el cálculo de la energía electrostática entre los distintos pares de moléculas en el sistema.
- Determinar la importancia de la existencia de ciclos homodrómicos y antidrómicos en la energía asociada a los EPHs involucrados en estas estructuras.
- Establecer cuales son los componentes de la energía de interacción más relevantes en los efectos cooperativos y anticooperativos del EPH en los sistemas de interés.

Capítulo 2

Marco Teórico

En la siguiente sección se discute de manera breve las bases de los métodos *ab-initio* utilizados en la elaboración de esta tesis, los cuales comprenden las aproximaciones de Hartree-Fock (HF) y de Møller-Plesset a segundo orden (MP2). Además, se examinan los fundamentos de la metodología de IQA para la partición de la energía electrónica, la cual se utilizó para analizar los efectos cooperativos y anticooperativos presentes en los hexámeros de agua en forma de caja, prisma, libro y anillo. Finalmente, se explica brevemente la implementación aplicada para el cálculo de energía electrostática a partir de integrales mono y bielectrónicas.

2.1. Generalidades

La necesidad de ir más allá de la mecánica clásica en la descripción de sistemas y procesos a nivel atómico y molecular se demuestra claramente por los resultados experimentales. En palabras de Dirac *“In the first place the forces known in classical electrodynamics are inadequate for the explanation of the remarkable stability of atoms and molecules, which is necessary in order that materials may have any definite physical and chemical properties at all”*.^[16]

Los postulados de la mecánica cuántica establecen como punto de partida la existencia de una función de onda Ψ , la cual contiene toda la información referente al sistema de estudio, y a $|\Psi|^2$, como una densidad de probabilidad de la posición de las partículas que constituyen a un sistema.^[17]

2.1.1. Ecuación de Schrödinger

La existencia de ondas de De Broglie sugiere una ecuación de onda que las describa. Tal ecuación fue propuesta por primera vez por el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1926.[18] Una de las características de esta ecuación es que los números cuánticos se obtienen de forma natural al aplicar condiciones a la frontera. La ecuación de Schrödinger se escribe de manera abreviada como

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el operador *Hamiltoniano* asociado a la energía del sistema y está dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}. \quad (2.2)$$

Supóngase que $\Psi(x, y, z, t)$ es separable, es decir,

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\phi(t), \quad (2.3)$$

donde $\psi(x, y, z)$ es función de las coordenadas espaciales y $\phi(t)$ del tiempo. Sustituyendo la ecuación (2.3) en la relación (2.1) se obtiene

$$\hat{H}\psi(x, y, z)\phi(t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial(\psi(x, y, z)\phi(t))}{\partial t} \quad (2.4)$$

Al notar que \hat{H} actúa únicamente sobre $\psi(x, y, z)$ y $\partial/\partial t$ sobre $\phi(t)$, es posible reescribir la ecuación (2.4) como

$$\phi(t)\hat{H}\psi(x, y, z) = \psi(x, y, z) \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\phi(t)}{\partial t} \right) \quad (2.5)$$

Tras dividir ambos lados de la ecuación anterior por $\psi(x, y, z)\phi(t)$ se llega a

$$\frac{\hat{H}\psi(x, y, z)}{\psi(x, y, z)} = -\frac{1}{\phi(t)} \frac{\hbar}{i} \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (2.6)$$

Para que esta ecuación sea válida, ambos lados de la ecuación deben ser iguales a una constante, por lo tanto

$$\frac{\widehat{H}\psi(x, y, z)}{\psi(x, y, z)} = W \quad \text{o} \quad \widehat{H}\psi(x, y, z) = W\psi(x, y, z) \quad \text{y} \quad (2.7)$$

$$-\frac{1}{\phi(t)} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = W \quad \text{o} \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{d\phi(t)}{dt} = W\phi(t). \quad (2.8)$$

Las soluciones de la ecuación (2.8) tienen la forma

$$\phi(t) = \exp(-iWt/\hbar), \quad (2.9)$$

por lo que la función de distribución de probabilidad total es

$$|\Psi|^2(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z)\phi(t)|^2 = |\psi(x, y, z)|^2|\phi(t)|^2 = |\psi(x, y, z)|^2, \quad (2.10)$$

la cual es independiente del tiempo, debido a que $|\phi(t)|^2 = \exp(iWt/\hbar)\exp(-iWt/\hbar) = 1$; lo que físicamente representa que la densidad de probabilidad no cambia con el tiempo. Entonces, se concluye que la ecuación (2.7) representa *los estados estacionarios* del sistema. De esta manera, como \widehat{H} representa la energía total del sistema, la ecuación (2.7) queda como

$$\widehat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \quad (2.11)$$

que es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Los distintos métodos de estructura electrónica tienen como objetivo la obtención de soluciones aproximadas a la ecuación (2.11) como se describe en la siguiente sección.

2.2. Métodos ab-initio

La ecuación de Schrödinger no tiene una solución analítica salvo para ciertos sistemas monoeléctrónicos. En lo que respecta a átomos y moléculas polielectrónicos, se debe utilizar algún método químico cuántico para obtener aproximaciones de las funciones de onda y las energías exactas. En la siguiente subsección, se discute la aproximación de Hartree-Fock, uno de los métodos de estructura electrónica empleados en esta tesis.

2.2.1. Aproximación de Hartree-Fock

Este método es el punto de partida para el empleo de orbitales atómicos y moleculares en sistemas polielectrónicos.[19] En este modelo, la función de onda $|\boldsymbol{\kappa}\rangle$ se aproxima empleando un determinante de Slater (SD, por sus iniciales en inglés) o de manera más general por una función de estado configuracional (CSF, por sus siglas en inglés) y la energía $E(\boldsymbol{\kappa})$ es optimizada variacionalmente con respecto a los espines orbitales dentro de estas funciones y está dada por

$$E(\boldsymbol{\kappa}) = \langle \boldsymbol{\kappa} | \hat{H} | \boldsymbol{\kappa} \rangle, \quad (2.12)$$

donde

$$|\boldsymbol{\kappa}\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) |0\rangle, \quad (2.13)$$

$|0\rangle$ es un SD o una CSF de referencia, y $\exp(-\hat{\kappa})$ es un operador unitario que tiene la forma

$$\hat{\kappa} = \sum_{PQ} \kappa_{PQ} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q = -\hat{\kappa}^\dagger. \quad (2.14)$$

Los operadores \hat{a}_P^\dagger (\hat{a}_P) representan operadores de creación (aniquilación) asociados al espacio de Fock[20] y κ_{PQ} son los elementos de una matriz antihermitiana $\boldsymbol{\kappa}^\dagger = -\boldsymbol{\kappa}$. Al respecto, las matrices antihermitianas se relacionan con las matrices unitarias,[20] como se discute a continuación. Primeramente, una matriz unitaria se caracteriza por la relación

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}. \quad (2.15)$$

La relación (2.15) hace evidente que los elementos de \mathbf{U} no son independientes. Por lo tanto, los elementos de \mathbf{U} no constituyen una parametrización conveniente de una matriz unitaria. No obstante, toda matriz unitaria \mathbf{U} se puede escribir como la exponencial de una matriz antihermitiana

$$\mathbf{U} = \exp(\mathbf{X}) \quad \text{donde } \mathbf{X}^\dagger = -\mathbf{X}, \quad (2.16)$$

y la exponencial de una matriz se puede expresar como una serie de Taylor

$$\exp(\mathbf{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathbf{A}^n}{n!}. \quad (2.17)$$

Se puede demostrar la validez de la ecuación (2.16) si se considera el hecho que cualquier matriz unitaria \mathbf{U} se puede diagonalizar como

$$\mathbf{U} = \mathbf{V}\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{V}^\dagger, \quad (2.18)$$

donde \mathbf{V} es unitaria y $\boldsymbol{\varepsilon}$ es una matriz compleja diagonal, cuyos elementos tienen la forma

$$\varepsilon_k = \exp(i\delta_k), \quad (2.19)$$

donde los elementos δ_k son números reales. Puesto que

$$\mathbf{B} \exp(\mathbf{A}) \mathbf{B}^{-1} = \exp(\mathbf{B} \mathbf{A} \mathbf{B}^{-1}), \quad (2.20)$$

la ecuación (2.18) se puede escribir como

$$\mathbf{U} = \mathbf{V} \exp(i\boldsymbol{\delta}) \mathbf{V}^\dagger = \exp(i\mathbf{V}\boldsymbol{\delta}\mathbf{V}^\dagger), \quad (2.21)$$

donde $i\mathbf{V}\boldsymbol{\delta}\mathbf{V}^\dagger$ es una matriz antihermitiana, es decir, $(i\mathbf{V}\boldsymbol{\delta}\mathbf{V}^\dagger)^\dagger = -i(\mathbf{V}^\dagger)^\dagger \boldsymbol{\delta}^\dagger \mathbf{V}^\dagger = -i\mathbf{V}\boldsymbol{\delta}\mathbf{V}^\dagger$, con lo que se demuestra que cualquier matriz unitaria \mathbf{U} se puede escribir como la exponencial de una matriz antihermitiana.

La identificación de una matriz unitaria como la exponencial de una matriz antihermitiana tiene como beneficios adicionales:

- El hecho que los parámetros independientes son fácilmente identificables debido a la relación $\kappa_{PQ}^* = -\kappa_{QP}$ que cumplen las matrices antihermitianas $\boldsymbol{\kappa}^\dagger = -\boldsymbol{\kappa}$. Esto significa que los parámetros independientes de una matriz antihermitiana son los elementos de la diagonal (los cuales son imaginarios puros) y los de la parte triangular superior o inferior.
- La parametrización de una matriz unitaria como la exponencial de una matriz antihermitiana, sólo puede generar matrices unitarias. Esto se puede comprobar al utilizar la relación (2.15) junto con el hecho que para toda matriz \mathbf{A} se cumple

$$\exp(\mathbf{A})^\dagger = \exp(\mathbf{A}^\dagger), \quad (2.22)$$

con lo que se obtiene

$$\exp(\boldsymbol{\kappa})^\dagger \exp(\boldsymbol{\kappa}) = \exp(\boldsymbol{\kappa}^\dagger) \exp(\boldsymbol{\kappa}) = \exp(-\boldsymbol{\kappa}) \exp(\boldsymbol{\kappa}) = \mathbf{1}. \quad (2.23)$$

La relación entre las matrices unitarias y antihermitianas es semejante a la que existe entre operadores unitarios y antihermitianos por lo que un operador unitario \widehat{U} se puede escribir como la exponencial de un operador antihermitiano $\widehat{\kappa} = \sum_{PQ} \kappa_{PQ} \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q$ donde los parámetros de \widehat{U} son los elementos independientes de la matriz antihermitiana $\boldsymbol{\kappa}^\dagger = -\boldsymbol{\kappa}$.

En muchos casos, debido a la simetría del sistema electrónico de interés se deben imponer restricciones sobre las rotaciones orbitales que se van a llevar a cabo en \widehat{U} con el fin de conservar la simetría del espín y del grupo del sistema electrónico que se esté estudiando: dos de las situaciones más comunes donde se realizan restricciones sobre las rotaciones orbitales son:

Rotaciones imaginarias y reales: La función de onda de sistemas electrónicos en ausencia de campos externos se puede construir con orbitales reales y sólo se necesitan rotaciones reales para llevar a cabo la optimización de la función de onda. Por otro lado, si el sistema se encuentra bajo la influencia de una perturbación, tal como un campo magnético externo, es necesario incluir rotaciones imaginarias para una descripción correcta del sistema.

Rotaciones adaptadas de espín: El Hamiltoniano conmuta con el operador de espín total y su proyección sobre cualquiera de los ejes coordenados. Si $|0\rangle$ tiene números de espín bien definidos, entonces la conservación de estos números tras la acción del operador $\exp(-\widehat{\kappa})$ en la ecuación (2.13), requiere que $\widehat{\kappa}$ contenga solamente operadores de excitación singuletes

$$\widehat{E}_{pq} = \widehat{a}_{p\alpha}^\dagger \widehat{a}_{q\alpha} + \widehat{a}_{p\beta}^\dagger \widehat{a}_{q\beta}, \quad (2.24)$$

donde las letras minúsculas p y q representan orbitales espaciales. Considerando únicamente rotaciones reales y operadores que conserven el espín se tiene

$$\widehat{\kappa} = \sum_{p>q} \kappa_{pq} \widehat{E}_{pq}^-, \quad (2.25)$$

donde la suma se aplica sobre orbitales reales y $\widehat{E}_{pq}^- = \widehat{E}_{pq} - \widehat{E}_{qp}$.

Con la ecuación (2.12), es posible expandir el valor esperado del Hamiltoniano con una serie de Taylor alrededor de $\boldsymbol{\kappa} = 0$

$$E(\boldsymbol{\kappa}) = E(\mathbf{0}) + \boldsymbol{\kappa}^T E^{(1)} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa}^T E^{(2)} \boldsymbol{\kappa} + \dots, \quad (2.26)$$

donde $E(\mathbf{0})$ es el valor esperado de la energía asociado a $|0\rangle$, $E^{(1)}$ es el gradiente electrónico y $E^{(2)}$ es la matriz Hessiana, ambos evaluados en $\boldsymbol{\kappa} = 0$.

Por otra parte, el uso de la relación (2.21) conduce a

$$\begin{aligned} E(\boldsymbol{\kappa}) &= \langle \boldsymbol{\kappa} | \widehat{H} | \boldsymbol{\kappa} \rangle \\ &= \langle 0 | \exp(\widehat{\kappa}) \widehat{H} \exp(-\widehat{\kappa}) | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (2.27)$$

donde $\exp(\widehat{\kappa}) \widehat{H} \exp(-\widehat{\kappa})$ puede ser expresada mediante la expansión Baker-Campbell-Hausdoff

$$\exp(\mathbf{A})\mathbf{B}\exp(-\mathbf{A}) = \mathbf{B} + [\mathbf{A}, \mathbf{B}] + \frac{1}{2!}[\mathbf{A}[\mathbf{A}, \mathbf{B}]] + \frac{1}{3!}[\mathbf{A}, [\mathbf{A}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]]] + \dots \quad (2.28)$$

con lo que se obtiene

$$\begin{aligned} E(\boldsymbol{\kappa}) &= \langle 0 | \widehat{H} | 0 \rangle + \langle 0 | [\widehat{\kappa}, \widehat{H}] | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 | [\widehat{\kappa}, [\widehat{\kappa}, \widehat{H}]] | 0 \rangle + \dots \\ &= E(\mathbf{0}) + \sum_{p>q} \kappa_{pq} \langle 0 | [\widehat{E}_{pq}^-, \widehat{H}] | 0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{p>q} \sum_{r>s} \kappa_{pq} \kappa_{rs} \langle 0 | [\widehat{E}_{pq}^-, [\widehat{E}_{rs}^-, \widehat{H}]] | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.29)$$

Al igualar los terminos lineales, cuadráticos, etc en los parámetros κ_{pq} en las expresiones (2.26) y (2.29) se obtienen expresiones para el gradiente y la matriz Hessiana:

$$E_{pq}^{(1)} = \langle 0 | [\widehat{E}_{pq}^-, \widehat{H}] | 0 \rangle, \quad (2.30)$$

$$E_{pqrs}^{(2)} = \frac{1}{2} (1 + P_{pq,rs}) \langle 0 | [\widehat{E}_{pq}^-, [\widehat{E}_{rs}^-, \widehat{H}]] | 0 \rangle. \quad (2.31)$$

donde $P_{pq,rs}$, permuta por parejas los orbitales espaciales pq y rs con lo cual la expresión de la matriz Hessiana se hace explícitamente simétrica. Cuando se consideran funciones de onda reales se pueden simplificar las expresiones anteriores a

$$E_{pq}^{(1)} = 2 \langle 0 | [\widehat{E}_{pq}, \widehat{H}] | 0 \rangle, \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} E_{pqrs}^{(2)} &= (1 + P_{pq,rs}) \langle 0 | [\hat{E}_{pq}, [\hat{E}_{rs}^-, \hat{H}]] | 0 \rangle \\ &= (1 + P_{pq,rs}) \langle 0 | [\hat{E}_{pq}^-, [\hat{E}_{rs}, \hat{H}]] | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Aunque en principio, es posible trabajar con la representación de los orbitales no rotados, es más conveniente hacerlo en términos de los optimizados, para los cuales $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{0}$ y por ende las condiciones variacionales para un estado de capa cerrada se pueden escribir como

$$\langle \text{RHF} | [\hat{E}_{ai}, \hat{H}] | \text{RHF} \rangle = 0. \quad (2.34)$$

donde las letras a, b, c, \dots (i, j, k, \dots) denotan orbitales espaciales virtuales (ocupados). Para continuar con la discusión del método HF se considerará que la función de onda del sistema que se quiere optimizar es de capa cerrada, pues son los sistemas de interés en esta tesis.

Hartree-Fock canónico

Un estado de capa cerrada HF se representa por una optimización variacional de un determinante de Slater. Tal función de onda representa un estado donde los electrones con coordenadas de espín distintas se comportan como partículas independientes y aquellos que no cumplan con esta condición estarán sujetos a la correlación de Fermi. Para determinar dicho estado, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón, generando una función espín orbital para cada electrón del sistema. El estado de N -electrones se obtiene como un producto antisimétrico de tales funciones propias.

El operador de Fock, es decir el Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger para un electrón, debe ser Hermitiano y completamente simétrico en espín. La forma de dicho operador es

$$\hat{f} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq}, \quad (2.35)$$

donde los elementos de matriz f_{pq} , son simétricos, es decir, $f_{pq} = f_{qp}$. Las funciones propias del operador de Fock

$$\hat{f} \hat{a}_{p\sigma}^\dagger | 0 \rangle = \varepsilon_p \hat{a}_{p\sigma}^\dagger | 0 \rangle, \quad (2.36)$$

son llamadas espín orbitales canónicos, y sus valores propios energías orbitales. Al resolver la ecuación

(2.36), se encuentra que la función de onda HF de capa cerrada es

$$|\kappa\rangle = \prod_i \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{i\beta}^\dagger |0\rangle. \quad (2.37)$$

La energía total del sistema se obtendrá como el valor esperado del Hamiltoniano, tal como se expresa en la ecuación (2.12).

Los siguientes requisitos del operador de Fock:

- El producto antisimetrizado de sus funciones propias dadas por la expresión (2.36) debe proporcionar una función variacionalmente optimizada para un sistema de N_e electrones. Esto es, se pide que la obtención de las funciones propias de \hat{f} garantice el cumplimiento de las condiciones (2.34).
- $\hat{f} = \hat{H}$ bajo la condición que se omita la repulsión electrónica.

permiten identificar a los elementos de matriz f_{pq} como

$$f_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle \text{RHF} | \{ \hat{a}_{q\sigma}^\dagger, [\hat{a}_{p\sigma}, \hat{H}] \} | \text{RHF} \rangle, \quad (2.38)$$

donde la suma va sobre las dos coordenadas de espín. Cuando se considera la forma del Hamiltoniano en segunda cuantización

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} (\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps}) + h_{\text{nuc}}, \quad (2.39)$$

con

$$h_{pq} = \int \phi_p^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_I} \right) \phi_q(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \quad (2.40)$$

$$g_{pqrs} = \iint \frac{\phi_p^*(\mathbf{x}_1) \phi_r^*(\mathbf{x}_2) \phi_q(\mathbf{x}_1) \phi_s(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} \, d\mathbf{x}_1 \, d\mathbf{x}_2, \quad (2.41)$$

se posibilita la evaluación del elemento de matrix en el lado derecho de (2.38), dando como resultado

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_i (2g_{pqii} - g_{pqi}), \quad (2.42)$$

en el cual la suma corre sobre los orbitales espaciales ocupados. Nótese que el operador de Fock

$$\hat{f} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq} + \sum_{pqii} (2g_{pqii} - g_{piii}) \hat{E}_{pq}, \quad (2.43)$$

difiere del Hamiltoniano (2.39) en la consideración de las interacciones entre los electrones. La parte bielectrónica de \hat{H} , es decir, $\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs}$ se reemplaza por

$$\hat{V} = \sum_{pq} V_{pq} \hat{E}_{pq} = \sum_{pq} \sum_i (2g_{pqii} - g_{piii}) \hat{E}_{pq}, \quad (2.44)$$

conocido como potencial de Fock, el cual constituye un potencial efectivo monoeléctrico.

Método de campo autoconistente

La matriz de Fock, se construye en base a un operador Hamiltoniano efectivo monoeléctrico, que al ser diagonalizada da lugar a un conjunto de orbitales moleculares (OMs). Sin embargo, debido a que la matriz de Fock tiene contribuciones de cada orbital canónico ocupado, no es posible resolver en un solo paso las ecuaciones de Hartree-Fock (2.36), por lo que se procede utilizando un esquema iterativo.

- Se calcula la matriz de Fock a partir de la ecuación (2.42) y un primer conjunto de OMs ($\{\phi_i\}$).
- Se diagonaliza la matriz de Fock

$$\mathbf{f}\mathbf{U} = \mathbf{U}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.45)$$

donde $\boldsymbol{\varepsilon}$ es una matriz diagonal con valores propios y los vectores propios \mathbf{U} constituyen una matriz ortogonal.

- A partir de \mathbf{U} se obtiene un nuevo conjunto de OMs ($\{\tilde{\phi}_i\}$) con la forma

$$\tilde{\phi} = \phi\mathbf{U}. \quad (2.46)$$

La matriz de Fock se recalcula utilizando los $\{\tilde{\phi}_i\}$ obtenidos en (2.46), con lo que se establece un proceso iterativo en el cual la matriz de Fock se reconstruye y diagonaliza repetidamente hasta que $\tilde{\phi} = \phi$. Con esto, se satisface la condición establecida por la ecuación (2.34) y el campo generado

por la convergencia del potencial de Fock, dado en la fórmula (2.44), será autocoherente al igual que $|\kappa\rangle$, la función de onda Hartree-Fock descrita por la ecuación (2.13).

2.2.2. Teoría de perturbaciones de Rayleigh y Schrödinger

Aunque la aproximación de Hartree-Fock proporciona buenos resultados, en cuanto al cálculo de la energía electrónica y propiedades moleculares se refiere, frecuentemente es necesario recurrir a métodos más completos para disponer de una descripción más adecuada del sistema o fenómeno de interés. La teoría de perturbaciones proporciona una manera de mejorar los resultados de HF a través de un acercamiento a la solución exacta de manera sistemática basada en una expansión orden por orden de la función de onda y de la energía¹. [20]

La idea central de la teoría de perturbaciones en mecánica cuántica es la de dividir al operador Hamiltoniano, \hat{H} en dos partes \hat{H}_0 y \hat{U}

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}. \quad (2.47)$$

\hat{H}_0 se denomina como Hamiltoniano de orden cero y el sistema descrito por \hat{H}_0 se llama sistema no perturbado. De manera similar, el sistema descrito por \hat{H} se conoce como sistema perturbado y

$$\hat{U} = \hat{H} - \hat{H}_0, \quad (2.48)$$

es la perturbación. Las funciones propias ortonormales del Hamiltoniano de orden cero

$$\hat{H}_0|i^{(0)}\rangle = E_i^0|i^{(0)}\rangle, \quad (2.49)$$

se utilizan para expandir la función propia $|0\rangle$ correspondiente al estado basal del Hamiltoniano del sistema perturbado

$$\hat{H}|0\rangle = E|0\rangle. \quad (2.50)$$

Para ello, se requiere de una elección apropiada del estado de orden cero $|0^{(0)}\rangle$ y de la expansión de las diferencias $|0\rangle - |0^{(0)}\rangle$ y $|E\rangle - |E_0^{(0)}\rangle$ en ordenes de \hat{U} . Es importante notar que tal procedimiento

¹La teoría de perturbaciones presentada en esta sección es válida para estados no degenerados.

orden a orden converge si \hat{H}_0 incorpora las características principales de \hat{H} y \hat{U} es significativamente más pequeño que \hat{H}_0 .

En esta sección, no se especifica la forma de \hat{H} ni de \hat{H}_0 . Por lo tanto, los resultados obtenidos son válidos para cualquier elección de operadores de orden cero y de la perturbación.[20]

La función de onda y la energía correspondiente al estado basal $|0\rangle$ del Hamiltoniano del sistema perturbado (2.47) se expanden en ordenes de la perturbación dada por la ecuación (2.48)

$$|0\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle, \quad (2.51)$$

$$E = \sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)}. \quad (2.52)$$

Los terminos a orden cero son las funciones y valores propios de \hat{H}_0 de acuerdo con la ecuación (2.49). Para determinar los términos de orden mayor, es decir las correcciones a la función de onda y a la energía se sustituyen las expansiones (2.51) y (2.52) en la ecuación (2.50)

$$(\hat{H}_0 + \hat{U}) \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle = \left(\sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)} \right) \sum_{l=0}^{\infty} |0^{(l)}\rangle, \quad (2.53)$$

que tras un rearrreglo se puede escribir como

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)}) \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle = -\hat{U} \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle + \left(\sum_{k=1}^{\infty} E^{(k)} \right) \sum_{l=0}^{\infty} |0^{(l)}\rangle. \quad (2.54)$$

Asociando los terminos a orden n en la perturbación, bajo la consideración que \hat{U} es de primer orden se obtiene

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})|0^{(n)}\rangle = -\hat{U}|0^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=1}^n E^{(k)}|0^{(n-k)}\rangle. \quad (2.55)$$

Esta ecuación permite obtener la corrección de la función de onda a orden n , $|0^{(n)}\rangle$ en términos de correcciones a la energía y a la función de onda de orden menor. Sin embargo, la ecuación (2.55) no determina el componente de $|0^{(0)}\rangle$ en $|0^{(n)}\rangle$, pues para cualquier escalar a ,

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})(|0^{(n)}\rangle + a|0^{(0)}\rangle) = (\hat{H}_0 - E^{(0)})|0^{(n)}\rangle, \quad (2.56)$$

en vista que $(\widehat{H}_0 - E^{(0)})|0^{(0)}\rangle = 0$. Esta arbitrariedad puede evitarse, si se pide que las distintas correcciones a la función de onda sean ortogonales a $|0^{(0)}\rangle$

$$\langle 0^{(0)}|0^{(k)}\rangle = 0, \text{ si } k > 0. \quad (2.57)$$

Esta condición implica la *normalización intermedia* sobre $|0\rangle$

$$\langle 0^{(0)}|0\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \langle 0^{(0)}|0^{(k)}\rangle = \langle 0^{(0)}|0^{(0)}\rangle = 1. \quad (2.58)$$

La energía exacta se obtiene al proyectar ambos miembros de la ecuación (2.50) sobre $\langle 0^{(0)}|$

$$E = \langle 0^{(0)}|\widehat{H}|0\rangle. \quad (2.59)$$

De la misma manera, la energía a orden cero se obtiene a partir de la ecuación (2.49)

$$E^{(0)} = \langle 0^{(0)}|\widehat{H}|0^{(0)}\rangle. \quad (2.60)$$

Por último, la condición de normalización intermedia junto con la expresión (2.55) implican que la corrección de orden n a la energía está dada por

$$E^{(n)} = \langle 0^{(0)}|\widehat{U}|0^{(n-1)}\rangle, \quad n > 0, \quad (2.61)$$

es decir, la función de onda a orden $n - 1$ determina la energía a orden n . La energía exacta se obtiene al sumar todas las correcciones a la energía de acuerdo con la ecuación (2.52).

Para obtener expresiones para las correcciones a la función de onda, se multiplica la fórmula (2.55) por la izquierda con el inverso de $\widehat{H}_0 - E^{(0)}$. Este operador tiene una singularidad cuando es aplicado a una función de onda que contenga algún componente de $|0^{(0)}\rangle$. No obstante, ninguno de los miembros de la ecuación (2.55) contiene algún componente de la función de onda a orden cero debido a la ecuación (2.57) y a la expresión (2.61).

Por lo tanto, el inverso de $\widehat{H}_0 - E^{(0)}$ está bien definido cuando se aplica a cualquier lado de la ecuación (2.55) y por ende

$$|0^{(n)}\rangle = -(\widehat{H}_0 - E^{(0)})^{-1} \left(\widehat{U}|0^{(n-1)}\rangle - \sum_{k=1}^n E^{(k)}|0^{(n-k)}\rangle \right), \quad (2.62)$$

La consideración del operador de proyección

$$\hat{P} = 1 - |0^{(0)}\rangle\langle 0^{(0)}|, \quad (2.63)$$

permite escribir

$$|0^{(n)}\rangle = -\hat{P}(\hat{H}_0 - E^{(0)})^{-1}\hat{P}\left(\hat{U}|0^{(n-1)}\rangle - \sum_{k=1}^n E^{(k)}|0^{(n-k)}\rangle\right), \quad (2.64)$$

puesto que el componente de $|0^{(0)}\rangle$ en $|0^{(n)}\rangle$ es cero, es decir $\hat{P}|0^{(n)}\rangle = |0^{(n)}\rangle$ y el lado derecho de la ecuación (2.55) tampoco tiene un componente en $|0^{(0)}\rangle$. Además, como $\hat{P}E^{(n)}|0^{(0)}\rangle = 0$, la ecuación (2.64) se puede escribir como

$$|0^{(n)}\rangle = -\hat{P}(\hat{H}_0 - E^{(0)})^{-1}\hat{P}\left(\hat{U}|0^{(n-1)}\rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E^{(k)}|0^{(n-k)}\rangle\right), \quad (2.65)$$

Luego, el conocimiento de $|0^{(k)}\rangle$ y $E^{(k)}$ para $k < n$ permite determinar $E^{(n)}$ y $|0^{(n)}\rangle$ de manera unívoca a través de las relaciones (2.61) y (2.65) estableciendo así un procedimiento para mejorar la descripción del sistema mecánico cuántico bajo estudio.[20]

2.2.3. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset

El éxito de la teoría de perturbaciones depende en gran medida de la elección de un Hamiltoniano a orden cero adecuado. En la teoría de estructura electrónica, el Hamiltoniano a orden cero más comúnmente utilizado es el operador de Fock, el cual en la representación de espín orbitales canónicos de Hartree-Fock se escribe de manera diagonal

$$\hat{H}_0^{\text{MP}} = \hat{f} = \sum_P \varepsilon_P \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_P, \quad (2.66)$$

donde ε_P son las energías orbitales y la suma es sobre todos los espín orbitales canónicos a partir de los cuales se construye el espacio de Fock. Los índices I, J, K, \dots denotan espín orbitales ocupados mientras que A, B, C, \dots representan orbitales virtuales. Finalmente, los índices P, Q, R, \dots indican cualquier tipo de espín orbital sin importar si son ocupados o virtuales. Los estados de orden cero son el determinante de Hartree-Fock y los determinantes resultantes de substituir orbitales ocupados en el determinante de Hartree-Fock por orbitales virtuales. Para sistemas con poca correlación

estática², la función de onda Hartree-Fock proporciona una aproximación adecuada a la función de onda de interacción de configuraciones exhaustiva a orden cero y la teoría de perturbaciones resultante se conoce como teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT, por sus siglas en inglés). La perturbación dentro del método MPPT se conoce como operador de fluctuación, el cual equivale a la diferencia entre las interacciones electrónicas instantáneas y aquellas consideradas en el método de Hartree-Fock

$$\hat{\Phi} = \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S \hat{a}_Q - \sum_{PQ} V_{PQ} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q, \quad (2.67)$$

donde $\sum_{PQ} V_{PQ} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q$ es el potencial de Fock. La ecuación anterior implica

$$\hat{H} = \hat{f} + \hat{\Phi} + h_{\text{nuc}}. \quad (2.68)$$

El estado de referencia Hartree-Fock satisface la ecuación de Schrödinger de orden cero

$$\hat{f}|\text{HF}\rangle = \sum_I \varepsilon_I |\text{HF}\rangle = E_{\text{MP}}^{(0)} |\text{HF}\rangle, \quad (2.69)$$

y su complemento ortogonal se expande para todos los determinantes excitados. Las excitaciones simples, dobles y triples se pueden escribir como

$$\left| \begin{array}{c} A \\ I \end{array} \right\rangle = \hat{\tau}_I^A |\text{HF}\rangle = \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_I |\text{HF}\rangle, \quad (2.70)$$

$$\left| \begin{array}{c} AB \\ IJ \end{array} \right\rangle = \hat{\tau}_{IJ}^{AB} |\text{HF}\rangle = \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_I \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_J |\text{HF}\rangle, \quad \begin{cases} A > B \\ I > J \end{cases} \quad (2.71)$$

$$\left| \begin{array}{c} ABC \\ IJK \end{array} \right\rangle = \hat{\tau}_{IJK}^{ABC} |\text{HF}\rangle = \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_I \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_J \hat{a}_C^\dagger \hat{a}_K |\text{HF}\rangle, \quad \begin{cases} A > B > C \\ I > J > K \end{cases} \quad (2.72)$$

²Se dice que un sistema electrónico presenta correlación estática cuando tiene configuraciones electrónicas distintas que son cercanas en energía y que por ende deben ser tomadas en cuenta para una descripción adecuada del sistema.

Las excitaciones superiores pueden ser generadas de manera semejante. Un determinante cualquiera se puede escribir como

$$|\mu\rangle = \hat{\tau}_\mu |\text{HF}\rangle, \quad (2.73)$$

donde $\hat{\tau}_0$ es interpretado como el operador identidad, generando el estado base de Hartree-Fock. El determinante de Hartree-Fock junto con los determinantes excitados forman un conjunto de estados ortonormales

$$\langle \mu | \nu \rangle = \delta_{\mu\nu}. \quad (2.74)$$

Al igual que el determinante de HF, los estados excitados de orden cero dados por la ecuación (2.73) son funciones propias del operador de Fock

$$\hat{f} |\mu\rangle = E_\mu^{(0)} |\mu\rangle = (E_{\text{MP}}^{(0)} + \varepsilon_\mu) |\mu\rangle, \quad (2.75)$$

donde ε_μ es la suma de las energías de los orbitales para los cuales hay operadores de creación en $\hat{\tau}_\mu$ menos las energías de los orbitales que tienen un operador de aniquilación dentro del mismo operador. Por ejemplo,

$$\varepsilon_{ABIJ} = \varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_I - \varepsilon_J, \quad (2.76)$$

donde $\hat{\tau}_{IJ}^{AB} = \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_I \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_J$.

Función de onda MP1

De acuerdo con la ecuación (2.65), la función de onda Møller-Plesset a primer orden es

$$|\text{MP1}\rangle = -\hat{P}(\hat{f} - E_{\text{MP}}^{(0)})^{-1} \hat{P} \hat{\Phi} |\text{HF}\rangle. \quad (2.77)$$

Tomando en cuenta que $\hat{P} = 1 - |0\rangle \langle 0| = \sum_{\mu>0} |\mu\rangle \langle \mu|$, se puede escribir

$$|\text{MP1}\rangle = -\sum_{\mu>0} \hat{P}(\hat{f} - E_{\text{MP}}^{(0)})^{-1} |\mu\rangle \langle \mu| \hat{\Phi} |\text{HF}\rangle = -\sum_{\mu>0} (E_\mu^{(0)} - E_{\text{MP}}^{(0)})^{-1} |\mu\rangle \langle \mu| \hat{\Phi} |\text{HF}\rangle, \quad (2.78)$$

donde las sumas corren sobre los determinantes excitados únicamente. Como $\langle \mu | \hat{f} | 0 \rangle = \langle \mu | \hat{h}_{\text{nuc}} | 0 \rangle = 0$, entonces,

$$\langle \mu | \hat{\Phi} | \text{HF} \rangle = \langle \mu | \hat{H} | \text{HF} \rangle, \quad \mu > 0, \quad (2.79)$$

y utilizando la definición de ε_μ ejemplificada en la ecuación (2.76) se obtiene la expresión para la función de onda MP1:

$$|\text{MP1}\rangle = - \sum_{\mu > 0} |\mu\rangle \varepsilon_\mu^{-1} \langle \mu | \hat{H} | \text{HF} \rangle. \quad (2.80)$$

Aunque la suma es sobre todas las excitaciones, el teorema de Brillouin y las reglas de Condon-Slater implican que sólo las excitaciones dobles (μ_2) contribuyen a la suma, quedando

$$|\text{MP1}\rangle = - \sum_{\mu_2} |\mu_2\rangle \varepsilon_{\mu_2}^{-1} \langle \mu_2 | \hat{H} | \text{HF} \rangle. \quad (2.81)$$

Puesto que la función de onda $|\text{MP1}\rangle$ es una combinación lineal de determinantes doblemente excitados, se puede expresar convenientemente como la acción de un operador sobre el estado de HF

$$|\text{MP1}\rangle = \hat{T}_2^{(1)} |\text{HF}\rangle, \quad (2.82)$$

donde

$$\hat{T}_2^{(1)} = \sum_{\mu_2} t_{\mu_2}^{(1)} \hat{t}_{\mu_2} = \sum_{\substack{A>B \\ I>J}} t_{IJ}^{AB(1)} \hat{a}_A^\dagger \hat{a}_I \hat{a}_B^\dagger \hat{a}_J. \quad (2.83)$$

Esto es, $\hat{T}_2^{(1)}$ es una combinación lineal de operadores de excitación multiplicados cada uno por un coeficiente de la forma

$$t_{IJ}^{AB(1)} = - \frac{\langle \text{HF} | [\hat{a}_J^\dagger \hat{a}_B \hat{a}_I^\dagger \hat{a}_A, \hat{H}] | \text{HF} \rangle}{\varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_I - \varepsilon_J}. \quad (2.84)$$

donde únicamente la parte bielectrónica del \hat{H} contribuye en la ecuación anterior, por lo que es posible reescribirla como

$$t_{IJ}^{AB(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{PQRS} \frac{g_{PQRS} \langle \text{HF} | [\hat{a}_J^\dagger \hat{a}_B \hat{a}_I^\dagger \hat{a}_A, \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S \hat{a}_Q] | \text{HF} \rangle}{\varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_I - \varepsilon_J} = -\frac{g_{AIBJ}^a}{\varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_I - \varepsilon_J}, \quad (2.85)$$

donde $g_{AIBJ}^a = g_{AIBJ} - g_{AJBI}$ y la ecuación (2.82) se puede reescribir como

$$|\text{MP1}\rangle = - \sum_{\substack{A>B \\ I>J}} \frac{g_{AIBJ}^a}{\varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_I - \varepsilon_J} \begin{vmatrix} AB \\ IJ \end{vmatrix}. \quad (2.86)$$

Energías Møller-Plesset

La energía Møller-Plesset de orden cero es la suma de las energías de los espín orbitales ocupados de HF, como indica la ecuación (2.69). Para obtener la energía de primer orden, se utiliza la expresión (2.61) considerando que la perturbación del sistema está dada por $\hat{\Phi}$ el potencial de fluctuación, descrito por la ecuación (2.67). Lo anterior conduce a

$$E_{\text{MP}}^{(1)} = \langle \text{HF} | \hat{\Phi} | \text{HF} \rangle = \langle \text{HF} | \hat{H} | \text{HF} \rangle - \langle \text{HF} | \hat{f} | \text{HF} \rangle - h_{\text{nuc}}, \quad (2.87)$$

esto es, que la energía de HF es igual a la suma de las energías Møller-Plesset de orden cero y de primer orden junto con la energía de repulsión nuclear

$$E_{\text{HF}} = E_{\text{MP}}^{(0)} + E_{\text{MP}}^{(1)} + h_{\text{nuc}}. \quad (2.88)$$

Entonces, las correcciones hechas a la correlación electrónica, deben aparecer a partir de orden dos y superiores. La energía MP2 es la primera aproximación a la energía de correlación electrónica que de acuerdo con la fórmula (2.61) tiene la forma

$$E_{\text{MP}}^{(2)} = \langle \text{HF} | \hat{\Phi} | \text{MP1} \rangle = \langle \text{HF} | \hat{H} \hat{T}_2^{(1)} | \text{HF} \rangle, \quad (2.89)$$

donde $\hat{\Phi}$ es reemplazado por \hat{H} , por las mismas razones que condujeron a la ecuación (2.79) y $|\text{MP1}\rangle$ se sustituye por la expresión (2.82). Como rearrreglo final a la expresión de la energía a segundo orden, se introduce el conmutador entre \hat{H} y $\hat{T}_2^{(1)}$, el cual conduce a una reducción de rango

$$E_{\text{MP}}^{(2)} = \langle \text{HF} | [\hat{H}, \hat{T}_2^{(1)}] | \text{HF} \rangle, \quad (2.90)$$

donde al sustituir la parte bielectrónica de \hat{H} , es decir, $\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S \hat{a}_Q$ y las expresiones (2.83) y (2.85) para $\hat{T}_2^{(1)}$, se obtiene la expresión final para calcular la energía MP2 como función de energías de espín orbitales tanto ocupados como virtuales y de integrales bielectrónicas

$$E_{\text{MP}}^{(2)} = - \sum_{\substack{A>B \\ I>J}} \frac{|g_{AIBJ}^\alpha|^2}{\varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_I - \varepsilon_J} \quad (2.91)$$

2.3. Átomos cuánticos interactuantes

La metodología IQA[15] propone una partición de la energía electrónica que permite la obtención de información química relevante con base en distintas divisiones del espacio tridimensional. La partición de la energía de IQA se basa en la matriz reducida de primer orden y en la densidad de pares

$$\rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = N_e \int \Psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) \Psi_e^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{N_e}, \quad (2.92)$$

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N_e(N_e - 1) \int \Psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) \Psi_e^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_{N_e}, \quad (2.93)$$

donde N_e es el número de electrones del sistema. Las funciones $\rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$ y $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ permiten el cálculo del valor esperado de la energía con base en el Hamiltoniano con la aproximación de Born-Oppenheimer (expresado en unidades atómicas)

$$\begin{aligned} E &= h + V_{ee} + V_{nn} \\ &= \int_{\infty} \hat{h} \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2} \int_{\infty} \int_{\infty} \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \end{aligned} \quad (2.94)$$

Debe recordarse que la coordenada primada se elimina después de que el operador monoeléctrico \hat{h} actúa sobre las funciones y antes de realizar la integración sobre las coordenadas del electrón en cuestión. La partición del espacio tridimensional utilizada en este trabajo se basa en la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés) donde las regiones consideradas son cuencas atractoras del gradiente de la densidad electrónica, $\nabla \rho(\mathbf{r})$ delimitadas por una superficie $S(\Omega)$ donde el flujo local es cero, es decir $\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$ para todo $\mathbf{r} \in S(\Omega)$.

El uso de la función escalón

$$\Theta_{\Omega}(\mathbf{r}_1) = \begin{cases} 1 & \text{si } r_1 \in \Omega, \\ 0 & \text{en cualquier otro caso,} \end{cases} \quad (2.95)$$

permite expresar la matriz de densidad de primer orden mediante una partición en contribuciones atómicas

$$\rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \sum_A \rho_1^A(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \sum_A \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) \Theta_A(\mathbf{x}'_1), \quad (2.96)$$

lo que posibilita una partición en todas las propiedades monoeléctricas, ya que

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \int_{\infty} \hat{O} \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 = \sum_A \int_{\infty} \hat{O} \rho_1^A(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 \\ &= \sum_A \int_{\infty} \Theta_A(\mathbf{x}'_1) \hat{O} \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 = \sum_A \int_{\Omega_A} \hat{O} \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 \\ &= \sum_A \hat{O}^A. \end{aligned} \quad (2.97)$$

Por ejemplo, el valor esperado de la atracción núcleo-electrón está dado por:

$$\langle \hat{V}_{ne} \rangle = - \sum_B \int_{\infty} \frac{Z_B}{r_{1B}} \rho_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = - \sum_B \sum_A \int_{\Omega_A} \frac{Z_B}{r_{1B}} \rho_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (2.98)$$

$$= \sum_{AB} V_{en}^{AB}, \quad (2.99)$$

donde la energía de interacción entre los electrones en la cuenca A y el núcleo del átomo B está dada por

$$V_{en}^{AB} = \int_{\Omega_A} \hat{V}_{en}^B \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 = - \int_{\Omega_A} \frac{\rho(\mathbf{r}_1) Z^B}{r_{1B}} d\mathbf{r}_1. \quad (2.100)$$

En lo que respecta a las propiedades de segundo orden, la densidad de pares se puede particionar mediante la propuesta de Li y Parr [21]

$$\rho_2^{AB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \cdot \frac{1}{2} [\Theta_A(\mathbf{x}_1) \Theta_B(\mathbf{x}_2) + \Theta_B(\mathbf{x}_1) \Theta_A(\mathbf{x}_2)], \quad (2.101)$$

2.3. ÁTOMOS CUÁNTICOS INTERACTUANTES

lo que conduce a la siguiente partición de la energía de repulsión electrónica

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \frac{1}{2} \int_{\infty} \int_{\infty} \sum_{A,B} \rho_2^{AB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= \sum_A V_{ee}^{AA} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} V_{ee}^{AB}. \end{aligned} \quad (2.102)$$

donde

$$V_{ee}^{AA} = \frac{1}{2} \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (2.103)$$

$$V_{ee}^{AB} = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (2.104)$$

Con base en la teoría de separabilidad electrónica de McWeeny [22], el método de IQA considera por separado contribuciones monoatómicas

$$E_{\text{net}}^A = T^A + V_{en}^{AA} + V_{ee}^{AA}, \quad (2.105)$$

y diatómicas

$$E_{\text{int}}^{AB} = V_{nn}^{AB} + V_{en}^{AB} + V_{ne}^{AB} + V_{ee}^{AB}, \quad (2.106)$$

donde E_{net}^A y E_{int}^{AB} denotan las energías netas del átomo A y de interacción entre los átomos A y B respectivamente.

Las ecuaciones (2.105) y (2.106) implican que la energía total de una molécula se puede escribir como

$$E = \sum_A E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E_{\text{int}}^{AB}. \quad (2.107)$$

Asimismo, si se agrupan los átomos del sistema electrónico en los conjuntos $\mathcal{G}, \mathcal{H}, \dots$ la energía del sistema se puede expresar como

$$E = \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\mathcal{H}}, \quad (2.108)$$

donde

$$E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{\substack{B \neq A \\ B \in \mathcal{G}}} E_{\text{int}}^{AB}, \quad (2.109)$$

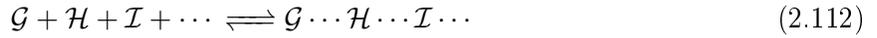
$$E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{B \in \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{AB}. \quad (2.110)$$

La expresión (2.108) es conveniente para el estudio de efectos no aditivos en interacciones moleculares no covalentes, porque permite estudiar el efecto de la presencia de una molécula en la energía de interacción de otras dos especies.

Otro concepto importante de IQA para esta tesis es la llamada *energía de deformación* la cual se define como la diferencia en energía entre la energía neta y la energía en el vacío del mismo grupo

$$E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} = E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} - E_{\text{vac}}^{\mathcal{G}}, \quad (2.111)$$

la cual es útil en el análisis energético de la formación del cúmulo molecular $\mathcal{G} \cdots \mathcal{H} \cdots \mathcal{I} \cdots$ a partir de sus moléculas constituyentes



La energía asociada al proceso (2.112) está dada por

$$E_{\text{form}} = E^{\mathcal{G} \cdots \mathcal{H} \cdots \mathcal{I}} - (E_{\text{vac}}^{\mathcal{G}} + E_{\text{vac}}^{\mathcal{H}} + E_{\text{vac}}^{\mathcal{I}} + \cdots), \quad (2.113)$$

donde al sustituir $E^{\mathcal{G} \cdots \mathcal{H} \cdots \mathcal{I}}$ por la ecuación (2.108) junto con la definición de energía de deformación, ecuación (2.111), podemos reescribir la expresión anterior como

$$\begin{aligned} E_{\text{form}} &= \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}} - (E_{\text{vac}}^{\mathcal{G}} + E_{\text{vac}}^{\mathcal{H}} + E_{\text{vac}}^{\mathcal{I}} + \cdots) \\ &= \sum_{\mathcal{G}} (E_{\text{net}}^{\mathcal{G}} - E_{\text{vac}}^{\mathcal{G}}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}} \\ &= \sum_{\mathcal{G}} E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{G}} \sum_{\mathcal{H} \neq \mathcal{G}} E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}}. \end{aligned} \quad (2.114)$$

2.3. ÁTOMOS CUÁNTICOS INTERACTUANTES

La ecuación (2.114), indica que la formación de un cúmulo molecular, representado por la ecuación (2.112), puede visualizarse como un proceso en el cual primero se deforma la densidad electrónica y posteriormente se da la interacción entre los monómeros que forman el cúmulo molecular.

Adicionalmente, la energía de repulsión electrónica puede dividirse tras la consideración de la densidad de pares en sus contribuciones coulombica, de intercambio y de correlación

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho_2^C(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \rho_2^X(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (2.115)$$

donde el termino coulombico y de intercambio son

$$\rho_2^C(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2), \quad (2.116)$$

$$\rho_2^X(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho_1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1), \quad (2.117)$$

respectivamente, mientras que la contribución de correlación electrónica, $\rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, se obtiene despejandola de la ecuación (2.115). Es conveniente definir un término que considere conjuntamente la correlación y el intercambio electrónico

$$\begin{aligned} \rho_2^{\text{Xc}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \rho_2^X(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2), \end{aligned} \quad (2.118)$$

lo que hace posible particionar el potencial de repulsión electrónico total, descrito por la ecuación (2.104), como

$$\begin{aligned} V_{ee}^{AB} &= \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_2^C(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_2^X(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &\quad + \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_2^{\text{corr}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= V_C^{AB} + V_X^{AB} + V_{\text{corr}}^{AB} = V_C^{AB} + V_{\text{Xc}}^{AB}, \end{aligned} \quad (2.119)$$

donde

$$V_{\tau}^{AB} = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_2^{\tau}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad \text{con } \tau = C, X, \text{corr o Xc.} \quad (2.120)$$

2.4. ENERGÍA ELECTROSTÁTICA A PARTIR DE LAS INTEGRALES MONO Y BIELECTRÓNICAS

La partición propuesta en la ecuación (2.119), hace plausible la separación de la energía de interacción entre parejas de átomos en un componente clásico

$$V_{\text{cl}}^{AB} = V_{\text{C}}^{AB} + V_{ne}^{AB} + V_{en}^{AB} + V_{nn}^{AB}, \quad (2.121)$$

y otro cuántico descrito por V_{Xc}^{AB} , con lo cual es posible reescribir la ecuación (2.106) como

$$E_{\text{int}}^{AB} = V_{\text{cl}}^{AB} + V_{\text{Xc}}^{AB}. \quad (2.122)$$

Es posible extender la partición propuesta en la expresión (2.115) para seccionar la energía de interacción entre dos grupos de átomos \mathcal{G} y \mathcal{H}

$$V_{\tau}^{\mathcal{GH}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{B \in \mathcal{H}} V_{\tau}^{AB}, \quad (2.123)$$

donde τ tiene el mismo significado que en la expresión (2.120). La partición (2.123) es congruente con la energía de interacción entre dos grupos, dada por la ecuación (2.110). Entonces, es posible reescribir la energía de interacción entre dos grupos \mathcal{G} y \mathcal{H} en función de sus componentes clásica y cuántica como

$$E_{\text{int}}^{\mathcal{GH}} = V_{\text{cl}}^{\mathcal{GH}} + V_{\text{Xc}}^{\mathcal{GH}}, \quad (2.124)$$

de manera análoga a la ecuación (2.122) donde la componente de la energía de interacción clásica, tiene la forma

$$V_{\text{cl}}^{\mathcal{GH}} = V_{\text{C}}^{\mathcal{GH}} + V_{ne}^{\mathcal{GH}} + V_{en}^{\mathcal{GH}} + V_{nn}^{\mathcal{GH}}, \quad (2.125)$$

y $V_{\text{Xc}}^{\mathcal{GH}}$ se obtiene a partir de la ecuación (2.123) con $\tau = \text{Xc}$.

2.4. Energía electrostática a partir de las integrales mono y bielectrónicas

La partición de la energía electrónica por el método de IQA para el estudio de cúmulos moleculares se puede complementar a través del cálculo de la energía electrostática entre las moléculas que constituyen al sistema. Dada la naturaleza aditiva de este componente de la energía de interacción (véase la Tabla 1.1) esta contribución se puede calcular considerando por separado cada una de las especies dentro del cúmulo.

2.4. ENERGÍA ELECTROSTÁTICA A PARTIR DE LAS INTEGRALES MONO Y BIELECTRÓNICAS

La energía electrostática entre dos moléculas A y B puede calcularse como:

$$\begin{aligned}
 E_{elec}^{AB} &= \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_{b \in B} \int \frac{\rho^A(\mathbf{r}) Z_b}{r_{1b}} d\mathbf{r}_1 \\
 &\quad - \sum_{a \in A} \int \frac{\rho^B(\mathbf{r}) Z_a}{r_{1a}} d\mathbf{r}_1 + \int \int \frac{\rho^A(\mathbf{r}) \rho^B(\mathbf{r})}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,
 \end{aligned} \tag{2.126}$$

donde el primer término de la derecha corresponde a la repulsión electrostática entre los núcleos de las moléculas, el segundo y tercero a la interacción entre los electrones de una molécula (o la densidad electrónica de ésta) y los núcleos de la otra y el cuarto término a la energía de repulsión entre los electrones de ambas moléculas. El uso de las matrices de un electrón[20] de cada sistema, las cuales son asequibles para distintos métodos de estructura electrónica permite reescribir la expresión (2.126) como:

$$\begin{aligned}
 E_{elec}^{AB} &= \sum_{a \in A, b \in B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_{a \in A} Z_a \sum_{\mu\nu} \int \frac{D_{\mu\nu}^B \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1)}{r_{1a}} d\mathbf{r}_1 \\
 &\quad - \sum_{b \in B} Z_b \sum_{\mu\nu} \int \frac{D_{\mu\nu}^A \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1)}{r_{1b}} d\mathbf{r}_1 \\
 &\quad + \sum_{\mu\nu\sigma\tau} \int \int \frac{D_{\mu\nu}^A \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1) D_{\sigma\tau}^B \chi_\tau(\mathbf{r}_2) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &= \sum_{a \in A, b \in B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_{a \in A} Z_a \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^B O_{\nu\mu}^a \\
 &\quad - \sum_{b \in B} Z_b \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^A O_{\nu\mu}^b + \sum_{\mu\nu\sigma\tau} D_{\mu\nu}^B D_{\sigma\tau}^A O_{\nu\mu\tau\sigma},
 \end{aligned} \tag{2.127}$$

donde se asume que las densidades electrónicas de las moléculas A y B pueden ser descritas en términos de una base de funciones reales $\beta = \{\chi(\mathbf{r})\}$ común, de manera que las integrales $O_{\nu\mu}^x$ y $O_{\nu\mu\tau\sigma}$ son:

$$O_{\mu\nu}^x = \int \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1)}{r_{x1}} d\mathbf{r}_1, \tag{2.128}$$

$$O_{\mu\nu\sigma\tau} = \int \int \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) \chi_\tau(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \tag{2.129}$$

La implementación final del cálculo de la energía electrostática se basa en las representaciones de la energía de la densidad electrónica de una molécula en el potencial i) de los núcleos y ii) de los electrones de la molécula con la que está interaccionando.[17]

2.5. Detalles computacionales

En esta tesis se empleó el programa de estructura electrónica GAUSSIAN09 [23] para llevar a cabo la optimización de geometría de los sistemas estudiados (Figura 1.4), haciendo uso de las aproximaciones HF y MP2 con la base aug-cc-pVTZ [24]. Todas las optimizaciones de geometrías arrojaron un mínimo sobre la superficie de energía potencial que se verifica mediante el cálculo correspondiente de frecuencias.

La energía electrostática se calculó haciendo uso del programa MOLPRO [25] y archivos de entrada similares reportados en la referencia [17]. Las geometrías utilizadas para el cálculo de la energía electrostática se basaron en coordenadas congeladas de los monómeros que constituían el sistema.

La partición de la energía electrónica de acuerdo con el método de IQA se hizo con el programa PROMOLDEN [26]. Las funciones de onda correspondientes se obtuvieron mediante el método HF y la base aug-cc-pVTZ con la paquetería GAMESS [27] a partir de las estructuras optimizadas HF sin restricciones en las coordenadas. Esta partición de la energía electrónica es compatible con aquella obtenida mediante el cálculo *ab initio*, pues las diferencias entre los valores arrojados por la expresión (2.107) y las correspondientes energías de Hartree-Fock se encuentran entre 0.5 y 1 kcal/mol.

Para reducir el tiempo de cómputo en la partición de la energía electrónica mediante el método de IQA, se calcularon las energías de interacción de pares de átomos separadamente y se sumaron para corroborar la precisión del cálculo respecto a la energía total. Para ello se utilizaron opciones que no son estándar en los cálculos de IQA. Se hizo de esta manera porque hasta ahora no se cuenta con una versión paralelizada de PROMOLDEN [26]. Como ejemplo, la Figura 2.1 muestra el archivo de entrada que calcula la interacción entre los átomos 10 y 11 del hexámero de agua en su conformación de caja. Con el uso de la bandera `int` (línea 9) se solicita al programa que calcule únicamente las interacciones entre la pareja de átomos deseada. Además, con el comando `surf` (línea 10) se pide que se calcule la superficie interatómica entre el par de átomos de interés sin necesidad de calcular el

2.5. DETALLES COMPUTACIONALES

resto de las superficies interatómicas.

```
1 h_c_1.wfn
2 doexchange
3 doselfint
4 noromberg
5 nosymmetry
6 #Quads: 1trap, 2E-McL, 3C-C, 4G-C2, 5G-C1, 6P-J, 7G-L
7 #Maps: 0lin, 2def, 3log, 4rlog, 5pot, 6-log, 7scaled, 8exp, 9potscal
8 tes
9   int 10 11
10  surf 10 11
11  lebedev 6000
12  lmax 10
13  radialquad 1
14  rmapping 2
15  betasphere
16  nrb 900
17  lebedevbeta 300
18  lmaxbeta 10
19  radialquadbeta 4
20  rmappingbeta 2
21  betarad 1 0.25
22  betarad 8 1.4
23 endtes
```

Figura 2.1: Archivo de entrada utilizado en el cálculo de la partición electrónica mediante el método de átomos químicos interactuantes.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados más importantes de este trabajo acerca de la partición de la energía electrónica de los hexámeros de agua considerados en este trabajo por medio del método de IQA. Asimismo, también se menciona la información química relevante que se puede obtener a partir de estos resultados.

3.1. Bases y métodos

En trabajos anteriores, se enfatizó que la energía de formación de cúmulos de agua pequeños no cambia de manera importante al comparar los cálculos obtenidos con las bases aug-cc-pVTZ y aug-cc-pVQZ con el nivel de teoría MP2.[17] Esta constancia en E_{form} indica que el error por superposición de bases (BSSE, por sus iniciales en inglés) debe ser pequeño con la base aug-cc-pVTZ y el método de estructura electrónica MP2, en concordancia con los resultados obtenidos por Boese et. al. [28]. En vista que para una base orbital, el BSSE aumenta con la consideración de la correlación electrónica, este error debería ser aún menos importante para el nivel de teoría HF/aug-cc-pVTZ el cual fue utilizado junto con la metodología IQA para estudiar los sistemas de interés en esta tesis.

La Tabla 3.1 muestra las energías de formación calculadas para los hexámeros de agua considerados en este trabajo. Como se había establecido en la Introducción, los sistemas estudiados en esta tesis tienen energías electrónicas muy similares. Esto hace que la descripción de su ordenamiento energético requiera altos niveles de correlación electrónica (probablemente se requieran métodos más

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

exactos que MP2) y la consideración de las contribuciones vibracionales a la energía del sistema. No obstante, el método HF describe la cercanía energética de estos sistemas y proporciona una manera adecuada de describir los efectos cooperativos del EPH en cúmulos de agua [17], por lo que dicha aproximación fue utilizada para el análisis de los efectos cooperativos y anticooperativos de los cúmulos de agua mostrados en el Figura 1.4.

Tabla 3.1: Energías de formación (en kcal/mol) por molécula de agua para los hexámeros de agua considerados en esta tesis obtenidas mediante el uso de los niveles de teoría MP2/aug-cc-pVTZ y HF/aug-cc-pVTZ.

Arreglo	HF/aug-cc-pVTZ	MP2/aug-cc-pVTZ
Prisma	-5.25	-7.99
Libro	-5.40	-7.80
Caja	-5.27	-7.98
Anillo	-5.36	-7.67

3.2. Efectos cooperativos y anticooperativos del enlace de puente de hidrógeno a partir de la partición energética de IQA

Las estructuras de $(\text{H}_2\text{O})_6$ en forma de prisma, libro y caja presentan un mayor número de EPHs que el hexámero de agua en forma de anillo. Este aumento en el número de EPHs trae consigo la presencia de aceptores y donadores dobles, los cuales forman un mayor número de ciclos antidrómicos que están relacionados con efectos anticooperativos del EPH. Estos efectos anticooperativos se evidencian en la identificación de los EPHs más débiles en las estructuras de prisma, caja y libro con ayuda de la Tabla 3.2, la cual presenta las energías de interacción entre los distintos pares de moléculas de agua de la Figura 1.4. En general, se observa que estos enlaces corresponden a aquellos en los que i) el hidrógeno del EPH es proporcionado por una molécula que es una donadora doble y ii) la molécula de agua que recibe el hidrógeno es una aceptora doble. Los EPHs que cumplen estas condiciones se muestran en la Tabla 3.3.

A pesar de que los ciclos antidrómicos no están favorecidos en cúmulos de agua pequeños [29]

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

Tabla 3.2: Energías de interacción entre los distintos pares de moléculas de H₂O en los hexámeros de agua en forma de libro, prisma, caja y anillo (sin restricciones en coordenadas). Las energías asociadas con un enlace de puente de hidrógeno se marcan con un asterisco.

Par de moléculas de agua	Energía de interacción (kcal/mol)			
	Prisma	Libro	Caja	Anillo
1–2	–8.18*	–16.62*	–20.55*	–22.48*
1–3	–13.26*	–19.36*	–19.35*	–21.61*
1–4	–1.50	–0.58	–0.24	–1.21
1–5	–21.28*	–0.73	–1.28	–0.53
1–6	–0.10	–0.35	–0.02	–1.09
2–3	–16.82*	–0.29	–1.58	–1.03
2–4	–1.59	–12.67*	–12.21*	–0.57
2–5	–0.07	–23.58*	–12.43*	–1.21
2–6	–13.37*	–1.89	–0.09	–22.66*
3–4	–25.45*	–18.49*	–10.03*	–22.67*
3–5	–1.41	–0.29	–24.34*	–1.09
3–6	–1.42	–0.92	–1.56	–0.48
4–5	–11.65*	–1.63	–1.82	–22.48*
4–6	–15.29*	–23.51*	–19.84*	–1.03
5–6	–9.54*	–22.88*	–15.68*	–21.59*

y de los efectos cooperativos que se acaban de mencionar, se observa que los cúmulos de agua más grandes, como (H₂O)₆ forman estas estructuras porque traen consigo un aumento en el número de EPHs en el sistema. Además, los efectos anticooperativos que acompañan a la formación de estos ciclos son compensados parcialmente por el fortalecimiento de otros EPHs fuera de estos anillos. Por ejemplo, la Tabla 3.2 muestra que la interacción del par 3–4 en el prisma es la más fuerte de los EPHs considerados en este trabajo. En esta interacción, una molécula de agua aceptora doble de protón en un par de EPHs, cede un hidrógeno para la formación del EPH a otra molécula que funge como donadora doble en otros EPHs. Debido a la naturaleza del EPH, la molécula que dona dos hidrógenos

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

Tabla 3.3: Enlaces de puente de hidrógeno en los hexámeros de agua en forma de prisma, libro y jaula en los que el hidrógeno asociado a esta interacción pertenece a una molécula que es una donadora doble y que la molécula aceptora es una receptora doble. Los pares están arreglados en un orden creciente en la energía de interacción dentro de cada cúmulo.

Prisma		Libro		Caja	
Donador	Aceptor	Donador	Aceptor	Donador	Aceptor
1	2	2	4	4	3
6	5			4	2
4	5			5	2
1	3				
6	2				
4	6				

recibe densidad electrónica de dos monómeros, lo que hace al oxígeno de dicha molécula un aceptor enérgico de hidrógenos para formar otros EPHs como se indica en la Figura 3.1. La interacción esquematizada en la Figura 3.1, también se presenta en los pares 1–5 y 4–6 del hexámero de agua en forma de prisma, aunque se espera que ésta última interacción sea más débil porque la molécula 4 es una donadora doble de protón. Asimismo, las interacciones 3–5 (–24.34 kcal/mol) y 4–6 (–19.84 kcal/mol) del $(\text{H}_2\text{O})_6$ con estructura de caja, así como el par 2–5 (–23.58 kcal/mol) del arreglo de libro pueden ser descritas mediante la Figura 3.1.

Los resultados también indican que la magnitud de la interacción $\text{A} \cdots \text{B}$ está relacionada con el número de ciclos homodróxicos y antidróxicos en los que participan las moléculas A y B. Por ejemplo, las moléculas del par 3–4 de la configuración de prisma están involucradas en dos ciclos antidróxicos 1–2–3 y 4–5–6, así como en los homodróxicos 1–3–4–5 y 2–3–4–6. Por otro lado, los monómeros que forman el par 1–5 en el mismo cúmulo están relacionados con tres ciclos antidróxicos 1–2–3, 4–5–6 y 1–2–6–5 y en uno solo homodróxico 1–3–4–5. Puesto que los ciclos homodróxicos están relacionados con efectos cooperativos del EPH es de esperar que la interacción del par 3–4 sea de mayor magnitud que la del par 1–5 en la estructura de prisma, lo cual se corrobora

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

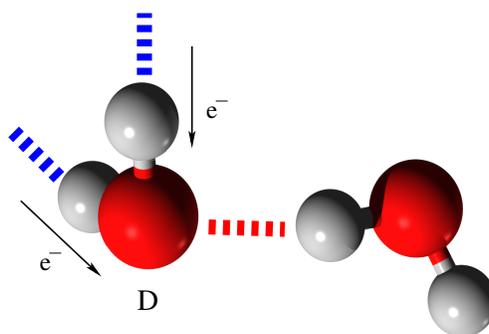


Figura 3.1: Enlaces de puente de hidrógeno en un ciclo antidrómico, donde la molécula D funge como donadora doble de hidrógeno. La cesión de densidad electrónica señalada en azul fortalece el EPH marcado en rojo.

en la Tabla 3.2. El par 2–5 del cúmulo $(\text{H}_2\text{O})_6$ en forma de libro posee la energía de interacción más grande en este sistema y está involucrado en un ciclo antidrómico y dos homodrómicos. El ciclo antidrómico 1–2–4–3 contiene a 2 como donador doble de hidrógeno y a 4 como aceptor doble de protón. El hidrógeno puente para dicha interacción es proporcionado por el oxígeno de la molécula 5, la cual está presente en los ciclos homodrómicos 2–4–6–5 y 1–2–5–6–4–3. La interacción del par 4–6 dentro de la estructura de libro puede esquematizarse mediante la Figura 3.2. La molécula que acepta dos hidrógenos para formar EPHs debe donar densidad electrónica, lo cual hace a sus hidrógenos más ácidos y por ende más susceptibles a formar EPHs.

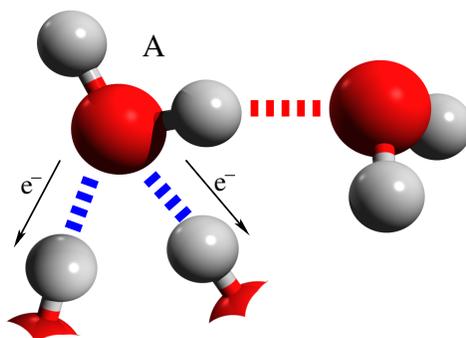


Figura 3.2: Enlaces de puente de hidrógeno en un ciclo antidrómico, donde la molécula A funge como aceptora doble de hidrógeno. El flujo de la densidad electrónica en la Figura hace que los protones unidos a A sean más ácidos y formen EPHs más fuertes.

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

Es importante notar que los pares 1–5 y 3–4 dentro del hexámero de agua en forma de prisma, así como de la interacción 3–5 en el $(\text{H}_2\text{O})_6$ en forma de caja tienen las características señaladas por las Figuras 3.1 y 3.2 siendo los EPHs con la mayor energía de interacción IQA considerada en este trabajo. El análisis hecho hasta este punto sugiere el orden de interacción de EPHs dentro del cúmulo de agua presentado en la Tabla 3.4. El orden propuesto en esta tabla es coherente con la Figura 3.3, la cual muestra las energías asociadas con los distintos tipos de EPHs (en términos de donadores o aceptores simples o dobles) y una tendencia clara en la energía de interacción.

Tabla 3.4: Orden creciente de energía de interacción de los enlaces de puente de hidrógeno en los sistemas estudiados en esta tesis.

Tipo de EPH	Descripción
1)	i) un donador doble aporta el átomo de hidrógeno para la interacción y ii) un receptor doble acepta el correspondiente protón.
2)	i) un donador (aceptor) doble cede un hidrógeno y ii) otra molécula con el mismo carácter de donador (aceptor) doble acepta dicho hidrógeno.
3)	Se cumple una de las condiciones del punto 1), pero no ambas.
4)	Participan solamente simples donadores y aceptores.
5)	Se cumple que i) un donador doble acepta un hidrógeno o ii) un aceptor doble aporta el hidrógeno para la interacción, pero no ambas circunstancias.
6)	Se cumplen las condiciones i) y ii) del punto anterior.

En lo que respecta a los resultados del cálculo de las energías electrostáticas, estos se presentan en la Tabla 3.5. En general se observa que los pares con mayor energía de interacción IQA, presentan también los valores más altos de energía electrostática entre ellos. De hecho, el orden de magnitud de las energías que aparecen en las Tablas 3.2 y 3.5 es similar.

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

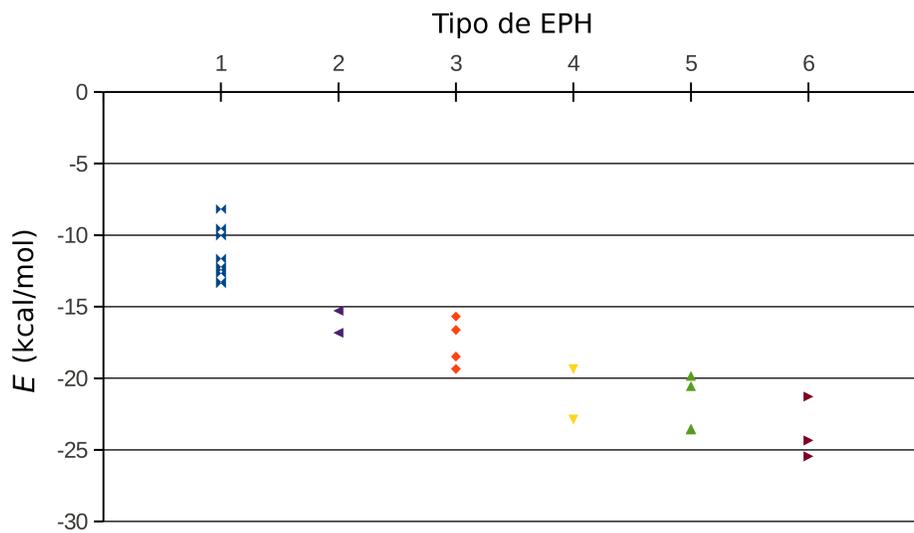


Figura 3.3: Distribución de la energía de interacción asociada a los enlaces de puente de hidrógeno descritos en la Tabla 3.4.

Otro parámetro que nos indica la fortaleza de estos EPHs es el ángulo formado entre el oxígeno de la molécula aceptora de protón, el hidrógeno puente y el oxígeno de la molécula donadora de protón, es decir, el ángulo $O \cdots H-O$. La Tabla 3.6 muestra el ángulo formado en los EPHs formados para cada arreglo. Se observa una tendencia a 180° para las interacciones más fuertes, es decir, aquellas descritas por el caso 6) de la Tabla 3.4 que involucra a aceptores y donadores dobles. Esto concuerda con el hecho que el EPH es una interacción fuertemente direccional [2] y será más intensa conforme el ángulo $O \cdots H-O$ se aproxime a 180° .

La Tabla 3.7 muestra la energía de deformación de cada molécula de agua dentro de los hexámeros de agua estudiados en esta tesis. Estas energías sugieren que los EPHs más fuertes dentro del cúmulo serán aquellos en los que interaccionen las moléculas que se encuentren más fuertemente deformadas. Esto lo podemos ver al observar las energías de deformación de las moléculas de agua en el arreglo de prisma, donde la interacción más fuerte de acuerdo con la Tabla 3.2, se dará entre el par 3–4 y son precisamente estas moléculas las que presentan las mayores energías de deformación en este sistema. Esta situación también se observa para el par 3–5 en el hexámero de agua en su configuración de caja. Asimismo, las moléculas 2, 4, 5 y 6 del hexámero de agua en forma de libro tienen una energía

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

Tabla 3.5: Energías electrostáticas entre los distintos pares de moléculas de H₂O en los hexámeros de agua en forma de libro, prisma, caja y anillo con los monómeros fijos. La numeración de las moléculas dentro de cada estructura se muestra en la Figura 1.4 y los pares de moléculas que forman un enlace de puente de hidrógeno se marcan con un asterisco.

Par de moléculas de agua	Energía electrostática (kcal/mol)			
	Prisma	Libro	Caja	Anillo
1–2	–2.85*	–6.80*	–8.70*	–9.34*
1–3	–5.67*	–8.43*	–7.91*	–8.59*
1–4	–0.97	–0.31	–0.07	–0.80
1–5	–9.20*	–0.48	–0.90	–0.35
1–6	0.02	–0.23	0.00	–0.73
2–3	–6.63*	–0.18	–0.90	–0.69
2–4	–1.13	–5.71*	–5.10*	–0.36
2–5	–0.01	–9.73*	–5.43*	–0.80
2–6	–6.12*	–1.25	–0.02	–9.51*
3–4	–10.58*	–7.39*	–4.44*	–9.51*
3–5	–0.94	–0.26	–10.09*	–0.74
3–6	–1.05	–0.60	–1.10	–0.27
4–5	–4.72*	–1.06	–0.64	–9.32*
4–6	–6.16*	–9.79*	–8.60*	–0.69
5–6	–3.75*	–9.53*	–6.30*	–8.60*
Total	–59.76	–61.75	–60.20	–60.30

de deformación considerable y forman los pares 2–5 y 4–6 que presentan las energías de interacción de mayor magnitud en este sistema.

En la Tabla 3.8 se presenta la descomposición de la energía de interacción en sus componentes clásica (cl) y de intercambio-correlación (Xc) de acuerdo con la ecuación (2.124). Las interacciones que corresponden a los EPHs se muestran en la Tabla 3.9

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

Tabla 3.6: Ángulos (en grados) $O \cdots H-O$ para los enlaces de puente de hidrógeno dentro de los hexámeros de agua en forma de prisma, libro y caja. Los EPHs están ordenados en orden creciente de la energía de interacción dada por el método de átomos cuánticos interactuantes.

Prisma		Libro		Caja	
EPH	$\angle O \cdots H-O$	EPH	$\angle O \cdots H-O$	EPH	$\angle O \cdots H-O$
1-2	134.6	2-4	159.3	3-4	148.8
5-6	147.7	1-2	161.9	2-4	158.9
4-5	139.0	3-4	170.8	2-5	152.4
1-3	147.4	1-3	165.6	5-6	154.9
2-6	160.5	5-6	166.7	1-3	160.5
4-6	149.0	4-6	171.1	4-6	159.5
2-3	156.1	2-5	165.3	1-2	161.0
1-5	165.5			3-5	165.9
3-4	167.4				

Tabla 3.7: Energías de deformación (kcal/mol) de los monómeros dentro de los hexámeros de agua en forma de prisma, libro y caja. La numeración de las moléculas se muestran en la Figura 1.4.

Molécula de agua	Energía de deformación		
	Prisma	Libro	Caja
1	17.61	14.24	16.19
2	15.41	20.91	18.03
3	22.40	14.94	21.68
4	22.18	21.92	16.99
5	16.35	19.01	21.69
6	15.05	19.13	14.16

La Tabla 3.4 permite ordenar por tipo de EPH las energías clásica y de intercambio mostradas en la Tabla 3.9. Tal ordenamiento se muestra en la Figura 3.4. Esta Figura indica que tanto la energía

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

Tabla 3.8: Energía de interacción dividida en sus componentes clásica y de intercambio en kcal/mol entre pares de moléculas de H₂O en los cúmulos de agua en forma de prisma, libro y caja. La suma de ambas contribuciones es la energía de interacción reportada en la Tabla 3.2.

Par de moléculas de agua	Energía de interacción en sus componentes cl y de Xc					
	prisma		libro		caja	
	Xc	cl	Xc	cl	Xc	cl
1-2	-6.29	-1.89	-11.19	-5.43	-12.98	-7.57
1-3	-7.49	-5.77	-12.07	-7.28	-12.03	-7.32
1-4	-0.25	-1.25	-0.03	-0.55	-0.32	0.086
1-5	-13.52	-7.76	-0.02	-0.71	-0.07	-1.21
1-6	-0.26	0.16	-0.00	-0.35	-0.00	-0.017
2-3	-10.53	-6.29	-0.29	-0.00	-0.17	-1.41
2-4	-0.08	-1.51	-7.34	-5.33	-7.96	-4.26
2-5	-0.02	-0.05	-14.77	-8.81	-7.28	-5.15
2-6	-8.01	-5.35	-0.19	-1.69	-0.05	-0.04
3-4	-16.18	-9.27	-11.65	-6.84	-5.90	-4.13
3-5	-0.03	-1.38	-0.00	-0.29	-15.60	-8.74
3-6	-0.09	-1.33	-0.02	-0.89	-0.09	-1.47
4-5	-6.45	-5.20	-0.07	-1.57	-1.27	-0.54
4-6	-10.83	-4.47	-14.69	-8.82	-12.59	-7.25
5-6	-6.55	-2.99	-14.30	-8.58	-10.18	-5.50

de intercambio como la clásica contribuyen al aumento de la energía de interacción para los tipos de EPHs descritos en la Tabla 3.4. También se observa que el efecto de la energía de intercambio es dominante. Al respecto, es importante notar que el intervalo de la energía clásica es de -4.0 a -9.0 kcal/mol aproximadamente, es decir, un rango de 5 kcal/mol; pero para la energía de intercambio, este intervalo es de -7.0 a -17.0 kcal/mol, lo que genera una diferencia de 10 kcal/mol. Este hecho muestra que en algunos casos el aporte a la energía por parte de la componente de intercambio puede ser hasta el doble de la clásica y por ende es más determinante en el establecimiento de los EPHs

3.2. EFECTOS COOPERATIVOS Y ANTICOOPERATIVOS DEL ENLACE DE PUENTE DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PARTICIÓN ENERGÉTICA DE IQA

Tabla 3.9: Enlaces de puente de hidrógeno en los hexámeros de agua en forma de prisma, libro y caja. Los pares están acomodados en orden creciente con respecto a su energía de intercambio dentro de cada cúmulo, la cual se encuentra indicada en Tabla 3.8.

Prisma		Libro		Caja	
Donador	Aceptor	Donador	Aceptor	Donador	Aceptor
1	2	2	4	4	3
4	5	2	1	5	2
6	5	3	4	4	2
1	3	1	3	5	6
6	2	6	5	1	3
2	3	4	6	6	4
4	6	5	2	2	1
5	1			3	5
3	4				

más fuertes dentro de los sistemas estudiados en este trabajo. Es relevante mencionar que, tanto el orden creciente de la energía de interacción como la de intercambio (X_c) para los EPHs dentro de los hexámeros de agua en su conformación de prisma, libro y caja es prácticamente el mismo. Esto se puede confirmar al completar la Tabla 3.3 con los tipos de EPHs sugeridos en la Tabla 3.4, y comparar este ordenamiento con el descrito en la Tabla 3.9.

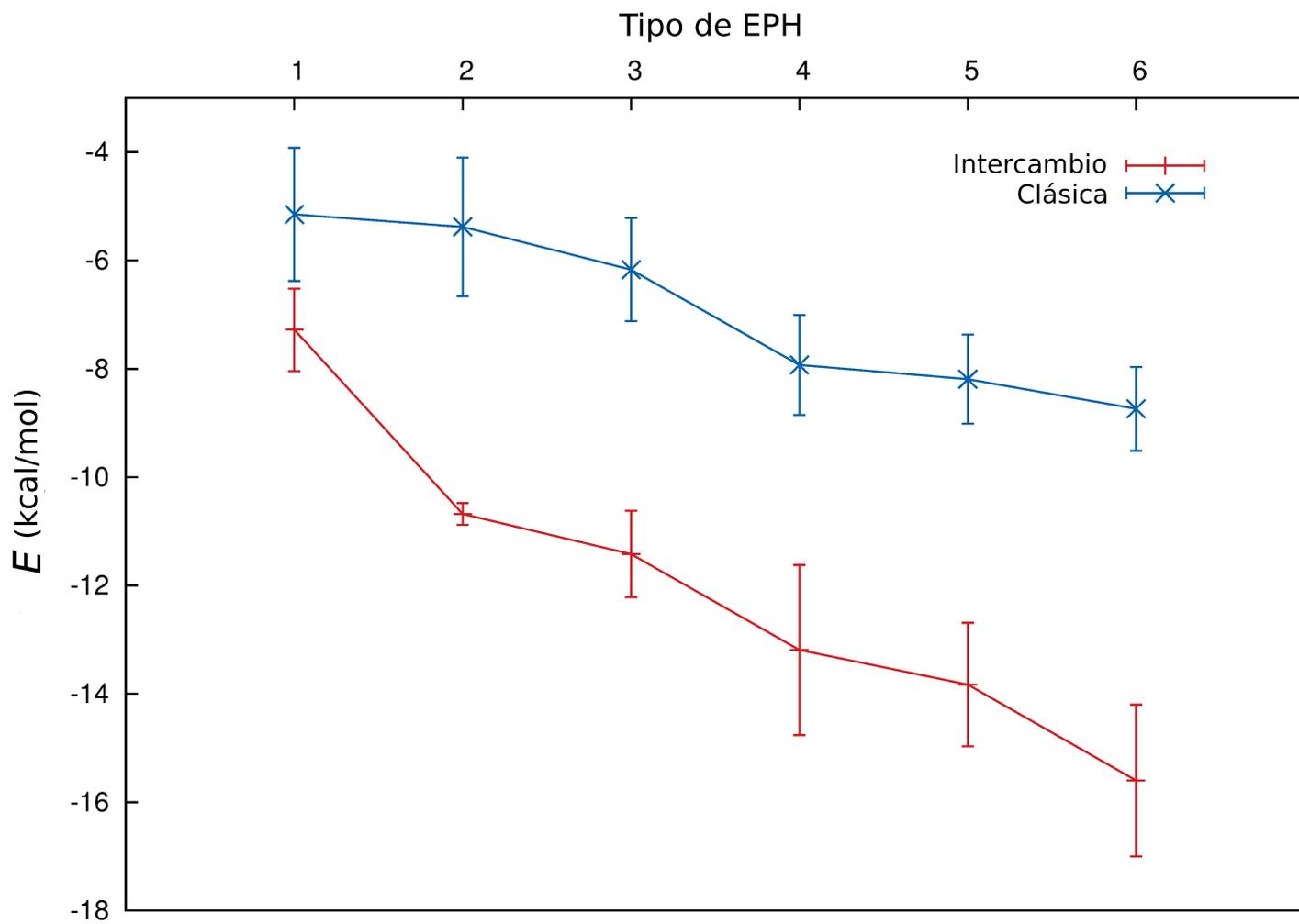


Figura 3.4: Promedio y desviación estándar de la energía clásica y de intercambio en kcal/mol de los enlaces de puente de hidrógeno descritos en la Tabla 3.4.

Capítulo 4

Conclusiones

Las conclusiones más importantes de este trabajo son:

1. La existencia de donadores y aceptores dobles de puentes de hidrógeno promueve el debilitamiento de algunos EPHs, pero un aumento en el número de los mismos. Los EPHs que se debilitan más notablemente son aquellos en los que una molécula de agua que actúa como una donadora doble aporta un hidrógeno para formar un EPH con una molécula aceptora doble. Asimismo, se observa el fortalecimiento de EPHs en los cuales participan moléculas que funcionan como aceptores dobles donan un hidrógeno y monómeros que son donadores dobles aceptan dicho hidrógeno para la formación del EPH. Estos dos últimos factores aumentan la estabilidad de la red de EPHs en los cúmulos de agua estudiados.
2. La interacción en un par $A \cdots B$ se ve favorecida por los ciclos homodróxicos en los que participan los monómeros A y B. De manera equivalente la participación de las moléculas A y B en ciclos antidróxicos disminuye la magnitud de la interacción.
3. El orden de las magnitudes de las energías de interacción de las tablas 3.2 y 3.5 sigue una tendencia similar, lo que sugiere que la energía electrostática se puede utilizar para un ordenamiento cualitativo de la magnitud relativa de EPHs en una red de este tipo de interacciones.
4. Los componentes clásico y de intercambio de la energía de interacción se comportan de manera similar para los distintos tipos de puentes de hidrógeno examinados en esta tesis. Además, el componente de intercambio es el dominante en la interacción.

Bibliografía

- [1] S. Duan, D.-Y. Wu, X. Xu, Y. Luo, and Z.-Q. Tian. Structures of water molecules adsorbed on a gold electrode under negative potentials. *J. Phys. Chem. C*, 114:4051–4056, 2010.
- [2] T. Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41:48–76, 2002.
- [3] X.-Z. Tian, Y.-M. Song, G.-M. Sun, H.-X. Huang, W.-Y. Xu, X.-F. Feng, and F. Luo. An unprecedented t4(1)4(2)5(2) water topology. *Inorg. Chem. Commun.*, 15:252–255, 2012.
- [4] K. A. Siddiqui, G. K. Mehrotra, J. Mrozinski, and R. J. Butcher. H-bonded porous supramolecular network of a cu(ii) complex assisted by assembled 2d sheet of chair form hexameric water cluster. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1:4166–4172, 2008.
- [5] B. Temelso, K. A. Archer, and G. C. Shields. Benchmark structures and binding energies of small water clusters with anharmonicity corrections. *J. Phys. Chem. A*, 115:12034–12046, 2011.
- [6] C.-K. Siu, O. P. Balaj, V. E. Bondybey, and M. K. Beyer. Reactions of large water cluster anions with hydrogen chloride: Formation of atomic hydrogen and phase separation in the gas phase. *J. Amer. Chem. Soc.*, 129:3238–3246, 2007.
- [7] C. S. Lin, R. Q. Zhang, S. T. Lee, M. Elstner, Th. Frauenheim, and L. J. Wan. Simulation of water cluster assembly on a graphite surface. *J. Phys. Chem. B*, 109:14183–14188, 2005.
- [8] V. Ya. Antonchenko and E. S. Kryachko. Interaction of superoxide o-2 with water hexamer clusters. *Chemical Physics*, 327:458–493, 2006.
- [9] G. E. Kostakis, E. Nordlander, A. C. Tsipis, M. Haukka, and J. C. Plakatouras. Synthesis, structural and theoretical studies of a rare hexameric water cluster held in the lattice of

- [Zn(HL)(phen)(H₂O)]₃(H₂O)₂ (h3l=trans-aconitic acid). *Inorganic Chemistry Communications*, 14:87–91, 2011.
- [10] A. J. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces (International Series of Monographs on Chemistry)*. Oxford University Press, USA, 1997.
- [11] K. Liu and J. D. Cruzan. Water clusters. *Science*, 271:929–933, 1996.
- [12] C. Pérez, 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.
- [13] B. Temelso, K. A. Archer, and G. C. Shields. Benchmark structures and binding energies of small water clusters with anharmonicity corrections. *J. Phys. Chem. A*, 115:12034–12046, 2011.
- [14] D. M. Bates and G. S. Tschumper. Ccsd(t) complete basis set limit relative energies for low-lying water hexamer structures. *J. Phys. Chem. A*, 113:3555–3559, 2009.
- [15] M. A. Blanco, A. Martin Pendas, and E. Francisco. Interacting quantum atoms: A correlated energy decomposition scheme based on the quantum theory of atoms in molecules. *J. Chem. Theory Comput.*, 1:1096–1109, 2005.
- [16] P. A. M. Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics (International Series of Monographs on Physics)*. Oxford University Press, London W., 1958.
- [17] J. M. Vela. *Contribuciones aditivas y no aditivas en la energía de interacción de cúmulos de agua cíclicos (H₂O)_n n=3-6*. Tesis para obtener el título de Químico, Facultad de Química, UNAM, 2012.
- [18] F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc. Mineola, New York, 2001.
- [19] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999.
- [20] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley, 2000.
- [21] L. Li and R. G. Parr. The atom in a molecule: A density matrix approach. *J. Chem. Phys.*, 84:1704–1711, 1986.

- [22] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe. *Methods of Molecular Quantum Mechanics (Theoretical chemistry; a series of monographs)*. Academic Press Inc, 1969.
- [23] 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.
- [24] Jr. T. 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.
- [25] 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.
- [26] PROMOLDEN program, Resultados no publicados. Universidad de Oviedo.
- [27] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, 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.
- [28] 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.
- [29] S. Scheiner. *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective (Topics in Physical Chemistry)*. Oxford University Press, USA, 1997.