



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**CÁLCULOS COMPARATIVOS DE LOS DÍMEROS  
METÁLICOS POR LOS MÉTODOS  
MULTIREFERENCIALES Y DE  
CÚMULOS ACOPLADOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A:**

**EDUARDO SERRANO ENSÁSTIGA**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. ILYA KAPLAN SAVITSKY  
2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



## Hoja de Datos del Jurado

### 1. Datos del alumno

Serrano

Ensástiga

Eduardo

26 43 52 50

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

304245583

### 2. Datos del tutor

Dr.

Ilya

Kaplan

Savitsky

### 3. Datos del sinodal 1

Dr.

Jacques

Soullard

Saintrais

### 4. Datos del sinodal 2

Dra.

Ana María

Martínez

Vázquez

### 5. Datos del sinodal 3

Dr.

Ilya

Kaplan

Savitsky



6. Datos del sinodal 4

Dr.

Rubén

Santamaría

Ortíz

7. Datos del sinodal 5

Dr.

Vladimir

Basiuk

Evdokimenko

8. Datos del trabajo escrito

Cálculos comparativos de los dímeros metálicos

por los métodos multireferenciales y de cúmulos acoplados.

82 p.

2012



# Agradecimientos

Agradezco a la UNAM por todo lo que me ha dado a lo largo de mi carrera y al financiamiento de parte de PAPIME en el proyecto PE 102310.

Hay muchos profesores que me han ayudado en mi trayectoria académica, entre los primeros que también influyeron para mi decisión académica se encuentran los maestros Fernando y Leonardo Pantoja de la Preparatoria #3. Ya en la facultad, quiero agradecer a todos los investigadores que me han dejado trabajar con ellos, al Dr. Francisco Morales Leal, al Dr. José Luis Morán López, al Dr. Adalberto García-Máynez y a mi tutor de tesis, al Dr. Ilya Kaplan Savitsky. También agradezco al alumno de Doctorado de mi asesor, al Dr. Ulises Miranda, por todo su apoyo brindado a lo largo de mi tesis.

Les quiero agradecer primordialmente a mi familia, por apoyarme y darme el tiempo para terminar con mis estudios de licenciatura, en donde todo su apoyo, si el mundo me lo permite, se los regresaré y con creces.

Quiero también agradecer a mis amigos, los que hice en la secundaria, preparatoria, en la facultad de ciencias y en todos los lugares en los que estuve, pero especialmente agradezco a mis mejores amigos, Pepe, Joel y Fernando, que me han ayudado y han pasado el tiempo conmigo desde hace 12



años. Otro de mis amigos de los cuales estaré siempre en deuda con él, es a mi amigo Iván de la preparatoria, pues él fue uno de los que me apoyó (mas bien, me empujó) en uno de los eventos de mi vida en el que decidiría estudiar cosas relacionadas con las matemáticas. También agradezco a los que por alguna razón nos hemos dejado de hablar, ya que a pesar de nuestras diferencias actuales, yo opino que no se debe de olvidar los buenos momentos que alguna vez se tuvieron, y que te definen como persona.

Entre otra de las personas que es especial para mí y le estaré por siempre agradecido, y que ha dado de su parte para ser lo que soy y para llegar a lo que soy, es a mi novia, que sin importar el destino que hemos tenido que enfrentar, ella sigue a mi lado, alegrándome todos los días.

Por último, y lo más importante, estoy totalmente agradecido y satisfecho a lo que mis 3 grandes amores me han dado, que aunque todavía falta mucho que me puedan enseñar y emocionar, con lo que ahorita he aprendido, me han dado mucho entusiasmo y deseo de seguir aprendiendo; *la música, la física y las matemáticas.*

*No dejaré que mi vida  
disuada mis sueños.*

Eduardo

*Comprender la vida debe  
ser difícil, vivirla no.*

Serrano

*Aunque no podamos ser perfectos en  
nuestras actividades, eso no implica  
que no podamos intentar para serlo.*

Ensástiga



# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>vii</b>
<b>Capítulo 1. Método SCF</b>	<b>1</b>
1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	1
1.2. Formulación del método SCF . . . . .	6
1.2.1. Método Hartree-Fock sin restringir (UHF): Las ecuaciones de Pople-Nesbet . . . . .	13
<b>Capítulo 2. Métodos con energía de correlación</b>	<b>17</b>
2.1. Energía de correlación . . . . .	18
2.2. Método CI . . . . .	19
2.2.1. Teorema de Brillouin . . . . .	21
2.2.2. Formulación del método CI . . . . .	22
2.3. Método MCSCF y CASSCF . . . . .	26
2.3.1. Método MCSCF y CASSCF . . . . .	26
2.4. Método MRCI . . . . .	29
2.4.1. Inconsistencia de tamaño . . . . .	30
2.4.2. Energías de correlación dinámica y no dinámica . . . . .	32

2.5. Método CC . . . . .	33
2.5.1. Formulación del método CC . . . . .	35
<b>Capítulo 3. Cálculos numéricos y discusión</b>	<b>39</b>
3.1. Metodología . . . . .	40
3.2. Resultados y discusión . . . . .	44
<b>Conclusiones</b>	<b>65</b>
<b>Apéndice A. Código MOLPRO</b>	<b>67</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>69</b>

# Introducción

Gracias al acelerado avance de la computación, actualmente es posible realizar cálculos de primeros principios (*ab initio*) de sistemas multielectrónicos con métodos computacionales y conjuntos de base grandes. El primer método que se desarrolló es el método de campo autoconsistente (SCF) de Hartree-Fock (HF). Sin embargo, este método está lejos de dar valores precisos debido a que omite mucha información de la interacción electrónica. Entre los graves problemas que surgen en este método son: energías más altas que las verdaderas, resultados incorrectos en la región de disociación para moléculas de capa abierta, curvas de potencial completamente repulsivas para moléculas con enlace por fuerzas de Van der Waals, etcétera. A pesar de esto, sirve como base para los métodos modernos.

Entre los métodos precisos comúnmente usados se encuentran el método directo de interacción de configuraciones (CI), el método de cúmulos acoplados (CC) y la teoría de perturbaciones de Möller-Plesset (MPPT). Los tres métodos empiezan con un cálculo HF, ya que se requiere una configuración del estado base (configuración HF), la cual es nombrada como configuración de referencia y que es creada por las funciones espín-orbitales que generan la configuración de mínima energía, y además otros espín-orbitales para pro-

ducir configuraciones excitadas a partir de la configuración HF. Por lo tanto, estos métodos son *métodos de una referencia* (SR). Debido a que en los métodos anteriores se usa sólo la configuración HF como referencia, la función de onda final estará influenciada por la configuración HF, produciendo un déficit en los métodos o un grave error en los cálculos cuando la configuración HF no es predominante en la función final.

Los métodos multireferenciales (MR) son los métodos más modernos en la actualidad, entre los cuales se encuentran el método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF), su útil modificación, con el espacio activo completo (CASSCF), y el método multireferencial de interacción de configuraciones (MRCI). En estos métodos, como su nombre lo indica, en lugar de una referencia se utilizan muchas configuraciones excitadas como configuraciones de referencia.

El objetivo principal de nuestro estudio es realizar un análisis comparativo de los cálculos para dímeros simples en el método de una referencia CCSD(T) y los métodos multireferenciales (CASSCF, MRCI). Las curvas de energía potencial se calculan a partir de distancias cortas, hasta distancias largas. Los dímeros que utilizamos fueron  $Be_2$  y  $Mg_2$ , constituidos con átomos de capa cerrada, y  $H_2$  y  $Li_2$ , con átomos de capa abierta. Otro objetivo es estudiar la energía de correlación electrónica en los dímeros metálicos. Los cálculos hechos en el nivel MRCI nos da una posibilidad de estudiar las partes dinámicas y no-dinámicas de la energía de correlación.

# Capítulo 1

## Método de campo autoconsistente (SCF)

La ecuación de Schrödinger para sistemas multielectrónicos no se puede resolver sin aproximaciones. Sólo para el átomo de Hidrógeno y la molécula de  $H_2^+$  se conocen las funciones de onda exactamente. Para los sistemas multielectrónicos se ocupa como primera etapa la aproximación adiabática.

### 1.1. Aproximación Adiabática:

#### Aproximación de Born-Oppenheimer

Todos los procedimientos que vamos a hacer sirven para el caso general con  $N$  electrones y  $M$  núcleos, pero aquí nos limitaremos para el caso de dímeros. El siguiente desarrollo está basado en la Ref. [1].

El sistema de estudio se describe por una función de onda  $\Psi$  que contiene a los electrones y los núcleos. La solución de la ecuación de Schrödinger



para un sistema de este estilo es muy complicada, lo que nos obliga a hacer aproximaciones. La primera es la *aproximación adiabática* que consiste en dividir el movimiento de los electrones y los núcleos basándose en la gran diferencia de sus masas. Hay varios tipos de aproximaciones adiabáticas, pero la que nosotros ocuparemos será la *aproximación de Born-Oppenheimer* [2]. Para un sistema de 2 átomos, las funciones de onda que describen este sistema deben satisfacer la ecuación de Schrödinger estacionaria:

$$H\Psi(R', r') = E\Psi(R', r') \quad (1.1)$$

donde  $R'$  son las  $6N$  coordenadas espaciales de los núcleos  $A$  y  $B$  y  $r'$  son las  $3N$  coordenadas espaciales de los  $N = N_A + N_B$  electrones del sistema. Una cosa que no debemos olvidar es que cada electrón tiene asociado un estado de espín, pero como el siguiente desarrollo es con respecto a las coordenadas espaciales y el Hamiltoniano que ocupamos es independiente del espín, decidimos dejar para la sección posterior la dependencia de la función de onda  $\Psi$  con los estados de espín de los electrones.

El Hamiltoniano no relativista puede ser representado por:

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{M_A} \nabla_{R'_A}^2 + \frac{1}{M_B} \nabla_{R'_B}^2 \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r'_i}^2 \\ & - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_A|} + \frac{Z_B e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_B|} \right) \\ & + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}'_A - \mathbf{R}'_B|} \end{aligned} \quad (1.2)$$

siendo  $m$  la masa del electrón,  $M_A$  y  $M_B$  la masa de los átomos  $A$  y  $B$  respectivamente.

El primer renglón de la ecuación (1.2) consiste de la energía cinética de

los núcleos y los electrones, el segundo de la atracción Coulombiana núcleo-electrón y el último consiste de la repulsión Coulombiana electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Los términos de los potenciales de interacción coulombiana sólo dependen de las distancias entre los elementos del sistema, por lo que nos favorecerá un cambio de coordenadas a las coordenadas relativas<sup>1</sup>:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}'_A - \mathbf{R}'_B \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i - \frac{M_A \mathbf{R}'_A + M_B \mathbf{R}'_B}{M_A + M_B} \quad (1.3)$$

De esta manera, se obtiene una nueva forma del Hamiltoniano, que puede dividirse en dos partes:

$$H(\mathbf{R}'_A, \mathbf{R}'_B, \mathbf{r}'_i) = H(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) = H_e + K_R \quad (1.4)$$

donde  $H_e$  es el hamiltoniano que describe a los electrones teniendo los núcleos en un punto fijo (sin movimiento):

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \frac{Z_B e^2}{r_{Bi}} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} \quad (1.5)$$

en el cual denotamos por  $r_{Ai} = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_A|$ ,  $r_{Bi} = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_B|$  y  $r_{ij} = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|$  a las distancias relativas.  $K_R$  consiste del operador de energía cinética del movimiento de los núcleos y el término de *polarización de masa*:

$$K_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \left[ \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + 2 \sum_{i<j}^N \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} \right] \quad (1.6)$$

<sup>1</sup>Para el cambio de coordenadas es necesario recordar la regla de la cadena para funciones con varias variables:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \sum_{l=1}^m \frac{\partial}{\partial \mu_l} \frac{\partial \mu_l}{\partial x_i}$$

donde  $x_i$  son las viejas coordenadas ( $R'_A, R'_B, r'_i$ ) y  $\mu_l$  son las nuevas coordenadas ( $R, r_i$ ).

con  $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$  la masa reducida de los núcleos.

Reescribiendo la ecuación de Schrödinger del Hamiltoniano total:

$$H\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (1.7)$$

Debido a que los electrones se mueven más rápido que los núcleos, es comprensible considerar los núcleos en reposo para la energía de los electrones, que es la información que contiene la parte  $H_e$  del Hamiltoniano total:

$$H_e\Psi_n(r, R) = E_n(R)\Psi_n(r, R) \quad (1.8)$$

donde  $E_n$  es la energía de los electrones en el estado cuántico  $n$  que depende de la distancia internuclear. Así que  $\Psi(r, R)$  puede ser representado por una combinación lineal de las eigenfunciones  $\{\Psi_n(r, R)\}$  de  $H_e$ :

$$\Psi(r, R) = \sum_n \chi_n(R)\Psi_n(r, R) \quad (1.9)$$

Al sustituir las expansiones (1.9) en la ecuación (1.7), multiplicar por  $\Psi_n^*(r, R)$  e integrar sobre  $r$ , sin olvidar la ortonormalidad de las funciones  $\Psi_n(r, R)$ , obtenemos:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) - E \right] \chi_m(R) = \sum_n W_{mn}(R) \chi_n(R) \quad (1.10)$$

con  $W_{mn}(R)$  de la forma:

$$\begin{aligned} W_{mn}(R) &= \int \Psi_n^*(r, R) \left[ \frac{\hbar^2}{\mu} \nabla_R \Psi_n(r, R) \nabla_R - K_R \Psi_n(r, R) \right] dV_r \\ &= \int \Psi_n^*(r, R) \left[ \frac{\hbar^2}{\mu} \nabla_R \Psi_n(r, R) \nabla_R + \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 \Psi_n(r, R) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \left[ \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + 2 \sum_{i < j}^N \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} \right] \Psi_n(r, R) \right] dV_r \end{aligned} \quad (1.11)$$

Como  $M_A, M_B \gg m$ , los electrones se mueven más rápido en comparación con los núcleos y por eso podemos considerar el movimiento de los electrones con núcleos fijos, por lo que el primer y segundo término de  $W_{mn}(R)$  pueden ser omitidos; mientras que el tercer término, es parecido al operador que calcula la energía cinética en  $H_e$ , pero cambia en el hecho que este tiene como denominador a la suma de los dos núcleos  $M_A + M_B$ , haciéndolo muy pequeño frente al otro operador. Con estos argumentos se pueden quitar los términos de la derecha de la ec. (1,10), esta consideración es la *aproximación de Born-Oppenheimer*:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) \right] \chi_{m\nu}(R) = E_{m\nu} \chi_{m\nu}(R) \quad (1.12)$$

donde la energía del sistema  $E_{m\nu}$  depende de los números cuánticos  $m$  del electrón y el conjunto asociado de estados cuánticos  $\nu$  del núcleo. Por lo tanto, la función de onda del sistema es:

$$\Psi_{m\nu}(r, R) = \Psi_m(r, R) \chi_{m\nu}(R) \quad (1.13)$$

quedando el problema de los núcleos y electrones en un problema que se puede resolver por separado, primero el problema electrónico y después se buscan las funciones del núcleo. Para encontrar la configuración nuclear en equilibrio se impone la condición de mínima energía a la energía de los electrones  $E_m(R)$ , en el caso de dos átomos se busca la distancia de equilibrio  $R_0$ .

## 1.2. Formulación del método SCF para el caso restringido

Un primer acercamiento a las funciones aproximadas de estos sistemas multielectrónicos es el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock (HF), propuesto y desarrollado para átomos por Hartree [3] sin tomar en cuenta el principio de Pauli, y por Fock [4] quien usó la antisimetría de la función de onda multielectrónica. Tiempo después fue generalizado por Roothaan [5, 6] para moléculas en la aproximación MO-LCAO. También, para tener presente su importancia hay que recalcar que muchos métodos de aproximación usan como punto de inicio los resultados obtenidos por el método HF (como se verá más adelante).

El método HF es un método variacional donde cada electrón es caracterizado por una función de onda de 1-electrón (*orbital*),  $\varphi_n(\mathbf{r})$  donde  $n$  es el conjunto de números cuánticos que lo identifican. Además, cada electrón tiene asociado una función de espín con una posible orientación del espín,  $\eta_\alpha(s_z = \frac{1}{2})$  ó  $\eta_\beta(s_z = -\frac{1}{2})$ , teniendo para cada orbital dos tipos de funciones espín-orbitales:

$$\psi_{n\alpha}(x) = \varphi_n(\mathbf{r})\eta_\alpha(\xi), \quad \psi_{n\beta}(x) = \varphi_n(\mathbf{r})\eta_\beta(\xi) \quad (1.14)$$

donde  $x = (\mathbf{r}, \xi)$ . Para el caso general, denotaremos a las funciones espín-órbita como  $\psi_{n\sigma}(i) = \varphi_n(\mathbf{r}_i)\eta_\sigma(\xi_i)$  para alguna  $\sigma = \alpha, \beta$ . Los parámetros de variación son las funciones conjugadas de onda de los electrones.

Ya que los electrones son fermiones, es decir, son indistinguibles y deben cumplir el principio de exclusión de Pauli, su función de onda debe ser antisimétrica ante permutaciones, pues estas funciones cumplen la propiedad de

que si tiene 2 electrones en el mismo estado, entonces la función de onda es cero. Vamos a restringirnos al caso en que todos los orbitales están doblemente ocupados (sistema de *capa cerrada*); por lo que la función de prueba que se elija también debe de cumplir que el espín total electrónico  $S$  sea igual a cero.

La función de prueba que cumple todas las propiedades mencionadas es una función tipo determinante de Slater:

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_{1\alpha}\psi_{1\beta}\psi_{2\alpha} \dots \psi_{\frac{N}{2}\beta}| \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(1) & \psi_{1\alpha}(2) & \dots & \psi_{1\alpha}(N) \\ \psi_{1\beta}(1) & \psi_{1\beta}(2) & \dots & \psi_{1\beta}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\frac{N}{2}\beta}(1) & \psi_{\frac{N}{2}\beta}(2) & \dots & \psi_{\frac{N}{2}\beta}(N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.15)$$

donde  $\sqrt{N!}$  es el factor de normalización si es que las funciones  $\psi_{i\sigma}$  son ortonormales.

Reescribamos el Hamiltoniano electrónico para facilitar el desarrollo:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i<j}^N \hat{g}_{ij} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \hat{g}_{ij} \\ \hat{f}_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} - \frac{Z_B e^2}{r_{Bi}} \\ \hat{g}_{ij} &= \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (1.16)$$

A los operadores que dependen de sólo una posición de un electrón como  $\hat{f}_i$  se les llama *término de 1-electrón*, mientras que el operador  $\hat{g}_{ij}$  es un *término 2-electrón*. También hay que notar que quitamos el término constante  $\frac{Z_A Z_B e^2}{R}$

de la ecuación (1.5) ya que no afecta en la dinámica producida por el Hamiltoniano.

El término complicado en este Hamiltoniano es el de interacción entre electrones, y debemos transformarlo a términos de 1-electrón. Se usa el principio variacional para la energía dado por:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1.17)$$

donde se pide que  $E$  sea mínima, así que para cambios muy pequeños de  $\Psi$ , la energía  $E$  no debe variar:

$$\begin{aligned} E[\Psi + \delta\Psi] &= \langle \Psi + \delta\Psi | \hat{H} | \Psi + \delta\Psi \rangle \\ &= E[\Psi] + \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle + \dots = E[\Psi] + \delta E + \dots \end{aligned} \quad (1.18)$$

La contribución más importante de la nueva energía es  $\delta E$ , así que:

$$\delta E = 0 \quad (1.19)$$

a parte, se tiene la condición de normalización  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ , condición que expresada en términos de los orbitales, se usan como multiplicadores de Lagrange en el funcional:

$$\mathcal{L} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle \quad (1.20)$$

Al colocar la función tipo determinante de Slater obtenemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \sum_{n=1}^N \langle \psi_{n\sigma_n}(i) | \hat{f}_i | \psi_{n\sigma_n}(i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^N \langle \psi_{n\sigma_n}(i) \psi_{m\sigma_m}(j) | \hat{g}_{ij} | \psi_{n\sigma_n}(i) \psi_{m\sigma_m}(j) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^N \langle \psi_{n\sigma_n}(i) \psi_{m\sigma_m}(j) | \hat{g}_{ij} | \psi_{n\sigma_n}(j) \psi_{m\sigma_m}(i) \rangle - \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_n \langle \psi_n(i) | \psi_n(i) \rangle \end{aligned} \quad (1.21)$$

Debido a que el Hamiltoniano no depende del espín, podemos integrar la coordenada de espín, y nos da como resultado:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & 2 \sum_{n=1}^{N/2} \langle \varphi_n(i) | \widehat{f}_i | \varphi_n(i) \rangle + 2 \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^{N/2} \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | \widehat{g}_{ij} | \varphi_n(i) \varphi_m(j) \rangle \\ & - \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^{N/2} \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | \widehat{g}_{ij} | \varphi_n(j) \varphi_m(i) \rangle - \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_n \langle \varphi_n(i) | \varphi_n(i) \rangle \end{aligned} \quad (1.22)$$

donde se hicieron las integrales (y sus análogas) siguientes:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n\alpha}(i) \psi_{m\alpha}(j) | \widehat{g}_{ij} | \psi_{n\alpha}(i) \psi_{m\alpha}(j) \rangle &= \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | \widehat{g}_{ij} | \varphi_n(i) \varphi_m(j) \rangle \\ \langle \psi_{n\alpha}(i) \psi_{m\beta}(j) | \widehat{g}_{ij} | \psi_{n\alpha}(i) \psi_{m\beta}(j) \rangle &= \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | \widehat{g}_{ij} | \varphi_n(i) \varphi_m(j) \rangle \\ \langle \psi_{n\alpha}(i) \psi_{m\alpha}(j) | \widehat{g}_{ij} | \psi_{n\alpha}(j) \psi_{m\alpha}(i) \rangle &= \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | \widehat{g}_{ij} | \varphi_n(j) \varphi_m(i) \rangle \\ \langle \psi_{n\alpha}(i) \psi_{m\beta}(j) | \widehat{g}_{ij} | \psi_{n\alpha}(j) \psi_{m\beta}(i) \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (1.23)$$

Haciendo uso de la ecuación (1.19) y usando como parámetros de variación a los corchetes *bra*  $\langle \varphi_n |$ , nos da como resultado:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L} = 0 & \iff \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \varphi_n^*} = 0 \\ \delta \mathcal{L} = & 2 \sum_{n=1}^{N/2} \langle \delta \varphi_n(i) | \widehat{f}_i | \varphi_n(i) \rangle + 2 \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^{N/2} \langle \delta \varphi_n(i) \varphi_m(j) | \widehat{g}_{ij} | \varphi_n(i) \varphi_m(j) \rangle \\ & - \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^{N/2} \langle \delta \varphi_n(i) \varphi_m(j) | \widehat{g}_{ij} | \varphi_n(j) \varphi_m(i) \rangle - \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_n \langle \delta \varphi_n(i) | \varphi_n(i) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (1.24)$$



que también puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=1}^{N/2} \int \left\{ (2f_i - \epsilon_n) \varphi_n(i) + 2 \sum_{\substack{m=1 \\ n \neq m}}^{N/2} \left[ \int \varphi_m^*(j) g_{ij} \varphi_m(j) dV_j \right] \varphi_n(i) \right. \\ & \left. - \sum_{\substack{m=1 \\ n \neq m}}^{N/2} \left[ \int \varphi_m^*(j) g_{ij} \varphi_n(j) dV_j \right] \varphi_m(i) \right\} \delta \varphi_n^*(i) dV_i = 0 \end{aligned} \quad (1.25)$$

como queremos que (1.25) sea válido para toda diferencial de volumen  $dV_i$  y para toda variación arbitraria  $\delta \varphi_n^*(i)$ , la expresión dentro de las llaves debe ser igual a cero. Además, como las funciones  $\varphi_n(i)$  son independientes, concluimos que:

$$2\hat{f}(i)\varphi_n(i) + \sum_{\substack{m=1 \\ n \neq m}}^{N/2} \left[ 2\hat{J}_m(i) - \hat{K}_m(i) \right] \varphi_n(i) = \epsilon_n \varphi_n(i) \quad n = 1, 2, \dots, N/2 \quad (1.26)$$

donde introducimos los operadores:

$$\begin{aligned} \hat{J}_m(i)\varphi_n(i) &= \left[ \int \varphi_m^*(j) g_{ij} \varphi_m(j) dV_j \right] \varphi_n(i) \\ \hat{K}_m(i)\varphi_n(i) &= \left[ \int \varphi_m^*(j) g_{ij} \varphi_n(j) dV_j \right] \varphi_m(i) \end{aligned} \quad (1.27)$$

Al operador  $\hat{J}_m(i)$  se le denomina el *Operador de Coulomb*, mientras que  $\hat{K}_m(i)$  es el *Operador de Intercambio* [5]. Todos los operadores de la izquierda de la ec. (1.26) se agrupan en el Hamiltoniano Hartree-Fock  $\hat{h}^{HF}$  de un electrón:

$$\begin{aligned} \hat{h}^{HF}(i) &= 2\hat{f}(i) + \sum_{\substack{m=1 \\ n \neq m}}^N \left[ 2\hat{J}_m(i) - \hat{K}_m(i) \right] \\ \hat{h}^{HF}(i)\varphi_n(i) &= \epsilon_n \varphi_n(i) \quad n = 1, 2, \dots, N/2 \end{aligned} \quad (1.28)$$

Se puede observar que si definimos la matriz  $\varepsilon$  como:

$$\varepsilon_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{h}^{HF} | \varphi_n \rangle \quad (1.29)$$

obtenemos para nuestro desarrollo:

$$\varepsilon_{mn} = \epsilon_n \delta_{mn} \quad (1.30)$$

donde la diagonalización apareció al considerar el conjunto  $\{\varphi_n(i)\}$  ortogonal, lo cual no necesariamente es en un principio. Sin embargo, debido a que el Hamiltoniano  $\hat{h}^{HF}$  es invariante bajo transformaciones unitarias de los orbitales, siempre se puede aplicar una transformación unitaria que diagonaliza a  $\varepsilon$ , llegando al mismo resultado. La ecuación (1.28) son las famosas *ecuaciones de Hartree-Fock* para una configuración electrónica de capa cerrada, que tienen un número infinito de eigenfunciones, y la eigenfunción de estado base está constituida de los  $N/2$  orbitales de mínima energía. En particular, este desarrollo donde se puso como requisito que todas los orbitales estén doblemente ocupados se nombra como el *método Hartree-Fock Restringido* (RHF).

Para átomos, su potencial es central, y por lo tanto sólo se tiene que resolver la parte radial del problema. Sin embargo, en moléculas no es el caso y la única solución práctica es colocar a los orbitales como una combinación lineal de un conjunto base de funciones conocidas [5], para convertir las ecuaciones integro-diferenciales en un sistema de ecuaciones algebraicas.

Expresamos a las funciones  $\varphi_n(i)$  como una combinación lineal de un conjunto base con  $K$  funciones conocidas  $\phi_q(i)$ :

$$|\varphi_n\rangle = \sum_{q=1}^K c_{qn} |\phi_q\rangle \quad (1.31)$$

Para que el sistema de ecuaciones no tenga más incógnitas que ecuaciones y se indeterminen, se coloca al conjunto base más grande que el conjunto de funciones orbitales.

Al sustituir (1.31) en la ecuación (1.28) obtenemos:

$$\widehat{h}^{HF} \left( \sum_{q=1}^K c_{qn} |\phi_q\rangle \right) = \epsilon_n \left( \sum_{q=1}^K c_{qn} |\phi_q\rangle \right) \quad (1.32)$$

multiplicando por  $\langle \phi_p |$  de lado izquierdo nos da como resultado:

$$\sum_{q=1}^K c_{qn} \langle \phi_p | \widehat{h}^{HF} | \phi_q \rangle = \epsilon_n \sum_{q=1}^K c_{qn} \langle \phi_p | \phi_q \rangle \quad p = 1, 2, \dots, K \quad (1.33)$$

que son las *ecuaciones de Roothaan*, se pueden escribir en forma matricial con base en las siguientes matrices:

$$\begin{aligned} \text{Matriz de Fock } (\mathbf{F}) \quad \mathbf{F}_{pq} &= \langle \phi_p | \widehat{h}^{HF} | \phi_q \rangle \\ \text{Matriz de traslape } (\mathbf{S}) \quad \mathbf{S}_{pq} &= \langle \phi_p | \phi_q \rangle \end{aligned} \quad (1.34)$$

y al vector  $\mathbf{c}_n$  como:

$$\mathbf{c}_n = \begin{pmatrix} c_{1n} \\ c_{2n} \\ \vdots \\ c_{Kn} \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

quedando la ecuación (1.33) de la siguiente forma:

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_n = \epsilon_n \mathbf{S}\mathbf{c}_n \quad n = 1, 2, \dots, N/2 \quad (1.36)$$

Este sistema de ecuaciones es no lineal, pues la matriz  $\mathbf{F}$  depende también de los coeficientes  $c_{pq}$ . La mejor forma de resolverlo es iterativamente, insertando un conjunto de coeficientes  $c_{pq}^{(0)}$  para evaluar  $\mathbf{F}$ , después se resuelve

la ecuación (1.36) para obtener un nuevo conjunto  $c_{pq}^{(1)}$  y así sucesivamente, hasta conseguir coeficientes que sean “autoconsistentes” con el sistema de ecuaciones.

### 1.2.1. Método Hartree-Fock sin restringir (UHF):

#### Las ecuaciones de Pople-Nesbet

No todas las moléculas y átomos tienen capas cerradas, por lo que las ecuaciones anteriores no nos sirven en este caso, pues no tienen el mismo número de electrones con espín  $\alpha$  y  $\beta$ . Para capas abiertas hay 2 tipos de aproximaciones, el método Hartree-Fock sin restringir (UHF) desarrollado por Pople y Nesbet[7] y el método HF restringido para capas abiertas (ROHF). Para el primero se usan funciones de espín-órbita en los cuales las funciones orbitales asociadas a los electrones con espín  $\alpha$ , son diferentes a las de  $\beta$ . En cambio, para el otro método se agrupan en parejas todos los electrones excepto los requeridos para crear la capa abierta, esto complica los cálculos ya que es la combinación de los dos métodos, RHF y UHF.

Otra característica del método UHF es que, como los electrones con el mismo espín interactúan de distinta forma que los que tienen espín diferente (debido a la repulsión de Pauli), varían las funciones espín-orbitales asociadas a un mismo orbital, lo que hace razonable considerarlas con distinto espín<sup>2</sup>. En UHF, la probabilidad de encontrar dos electrones en el mismo punto  $(\mathbf{r}, \xi)$  es cero. Sin embargo este método tiene una gran desventaja, la función de

---

<sup>2</sup>Esta es la razón por la que se puede ocupar el método UHF para capas cerradas, sin embargo, antes de decidir qué método usar, hay que hacer un análisis sobre cuál parece ser mejor para el sistema a tratar.

onda no es eigenfunción del operador  $\widehat{S}^2$ .

Siguiendo a la Ref. [8]. Tomemos la siguiente función de onda:

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_{1\alpha}, \psi_{2\beta}, \psi_{3\alpha}, \psi_{4\beta}, \dots, \psi_{N\sigma}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(1) & \psi_{1\alpha}(2) & \dots & \psi_{1\alpha}(N) \\ \psi_{2\beta}(1) & \psi_{2\beta}(2) & \dots & \psi_{2\beta}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N\sigma}(1) & \psi_{N\sigma}(2) & \dots & \psi_{N\sigma}(N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.37)$$

donde el último orbital puede terminar con función de espín  $\alpha$  o  $\beta$ , dependiendo del número de electrones.

Sea  $N_\alpha$  el conjunto de índices de las funciones espaciales con espín  $\alpha$  y  $N_\beta$  con espín  $\beta$ . En el ejemplo anterior,  $N_\alpha$  representa a los números impares y  $N_\beta$  a los números pares; pero nada nos restringe en tomar otros conjuntos. En este caso los consideramos de esta forma ya que los orbitales de dos electrones consecutivos con espín  $\alpha$  y  $\beta$  deben ser diferentes, pero no al grado que se lleven más de una función orbital de diferencia.

Para este caso, es conveniente escribir el Hamiltoniano HF como:

$$\widehat{h}^{HF}(i) = \widehat{f}(i) + \sum_{m\alpha}^{N_\alpha} [\widehat{J}_{m\alpha}(i) - \widehat{K}_{m\alpha}(i)] + \sum_{m'\beta}^{N_\beta} [\widehat{J}_{m'\beta}(i) - \widehat{K}_{m'\beta}(i)] \quad (1.38)$$

Nuevamente evaluamos cada operador con una función  $\psi_{n\alpha}(i)$ :

$$\begin{aligned} J_{m\alpha}(i)\psi_{n\alpha}(i) &= J_m(i)\psi_{n\alpha}(i) \\ J_{m'\beta}(i)\psi_{n\alpha}(i) &= J_{m'}(i)\psi_{n\alpha}(i) \\ K_{m\alpha}(i)\psi_{n\alpha}(i) &= \left[ \int \psi_{m\alpha}^*(j)g_{ij}\psi_{n\alpha}(j)dV_j \right] \psi_{m\alpha}(i) \\ K_{m'\beta}(i)\psi_{n\alpha}(i) &= 0 \end{aligned} \quad (1.39)$$

Los resultados son análogos cuando multiplicamos por una función del tipo  $\psi_{n'\beta}(i)$ .

Para UHF, resulta un Hamiltoniano para cada espín:

$$\begin{aligned}\widehat{h}^{HF\alpha}(i) &= \widehat{f}(i) + \sum_{\substack{m=1 \\ n \neq m}}^N \widehat{J}_m(i) - \sum_{\substack{m \\ n \neq m}}^{N_\alpha} \widehat{K}_m(i) \\ \widehat{h}^{HF\beta}(i) &= \widehat{f}(i) + \sum_{\substack{m=1 \\ n \neq m}}^N \widehat{J}_m(i) - \sum_{\substack{m \\ n \neq m}}^{N_\beta} \widehat{K}_{m'}(i)\end{aligned}\tag{1.40}$$

obteniendo también dos tipos de ecuaciones a resolver:

$$\begin{aligned}\widehat{h}^{HF\alpha}(i)\psi_{n\alpha}(i) &= \epsilon_n\psi_{n\alpha}(i) = \epsilon_n^\alpha\psi_{n\alpha}(i) & n \in N_\alpha \\ \widehat{h}^{HF\beta}(i)\psi_{n'\beta}(i) &= \epsilon_{n'}\psi_{n'\beta}(i) = \epsilon_{n'}^\beta\psi_{n'\beta}(i) & n' \in N_\beta\end{aligned}\tag{1.41}$$

Ahora colocamos las funciones espín-orbitales como una combinación lineal del conjunto base  $\{\phi_q(i)\}$  y en notación de Dirac:

$$\begin{aligned}|\psi_{n\alpha}(i)\rangle &= \sum_{q=1}^K c_{qn\alpha}|\phi_q(i)\rangle & n \in N_\alpha \\ |\psi_{n'\beta}(i)\rangle &= \sum_{q=1}^K c_{qn'\beta}|\phi_q(i)\rangle & n' \in N_\beta\end{aligned}\tag{1.42}$$

Sustituyendo (1.42) en (1.41) respectivamente, y multiplicando por  $\langle\phi_p(i)|$  nos da como resultado las *ecuaciones de Pople-Nesbet*:

$$\begin{aligned}\sum_{q=1}^K c_{qn\alpha}\mathbf{F}_{pq}^\alpha &= \epsilon_n^\alpha \sum_{q=1}^K c_{qn\alpha}\mathbf{S}_{pq}^\alpha & n \in N_\alpha \\ \sum_{q=1}^K c_{qn'\beta}\mathbf{F}_{pq}^\beta &= \epsilon_{n'}^\beta \sum_{q=1}^K c_{qn'\beta}\mathbf{S}_{pq}^\beta & n' \in N_\beta\end{aligned}\tag{1.43}$$

con  $\mathbf{F}_{pq}^\alpha$ ,  $\mathbf{F}_{pq}^\beta$ ,  $\mathbf{S}_{pq}^\alpha$ ,  $\mathbf{S}_{pq}^\beta$  definidos como en la subsección anterior. Estas ecuaciones también pueden escribirse en forma matricial:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}^\alpha \mathbf{c}_n^\alpha &= \epsilon_n^\alpha \mathbf{S}^\alpha \mathbf{c}_n^\alpha & n \in N_\alpha \\ \mathbf{F}^\beta \mathbf{c}_{n'}^\beta &= \epsilon_{n'}^\beta \mathbf{S}^\beta \mathbf{c}_{n'}^\beta & n' \in N_\beta\end{aligned}\tag{1.44}$$

Aunque se ven como 2 sistemas de ecuaciones independientes, en verdad no lo son, ya que las matrices  $\mathbf{F}^\alpha$  y  $\mathbf{F}^\beta$ , ambas dependen de  $\mathbf{c}_n^\alpha$  y  $\mathbf{c}_{n'}^\beta$ .

## Capítulo 2

# Métodos que incluyen la energía de correlación

En el capítulo 1 hemos formulado el método HF, en el cual los términos 2-electrones se redujeron a términos de 1-electrón y cada electrón tiene su respectiva función de onda. Sin embargo, este método sigue lejos de dar cálculos *ab initio* precisos, porque no toma correctamente en cuenta la interacción electrónica. Para contrarrestar este déficit, los métodos modernos de química cuántica usan una función de onda que no sólo depende de la configuración de los orbitales de mínima energía, sino que toman una combinación lineal de configuraciones de orbitales, tomando como otros orbitales, los estados virtuales que se obtuvieron del método HF. Hay que darle a saber al lector, que existen otros orbitales que se pueden utilizar, como por ejemplo, los orbitales naturales (NO) introducidos por P.O. Löwdin [9] que tienen la propiedad de converger más rápido para los cálculos CI (del que se hablará posteriormente) que la base de HF.



## 2.1. Definición de la energía de correlación

La energía de correlación ( $E_{corr}$ ), definida por Löwdin [10] es, como su nombre lo indica, la energía asociada a la relación que tienen los electrones. Como la energía obtenida en HF es toda la energía que surge de la aproximación a 1-electrón, y la energía exacta  $\mathcal{E}_0$  sólo depende de los términos de 1-electrón y de 2-electrones, entonces Löwdin definió a la energía como  $E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E^{HF}$ , donde  $E^{HF}$  es la energía obtenida por el método Hartree-Fock. Sin embargo, debido a que la energía exacta sólo puede ser calculada en casos muy simples, se define a la energía de correlación con respecto al método que se ocupa. De este modo la energía de correlación para un método en específico, por ejemplo, para el método de interacción de configuraciones(CI) es:

$$E_{corr}^{CI} = E^{CI} - E^{HF} \quad (2.1)$$

así que, el objetivo de los próximos métodos es calcular la energía de correlación, que es la corrección a la energía HF.

## 2.2. Método de interacción de configuraciones directo (CI)

El método CI directo es el método más simple que va *más allá* del método HF, y consiste en poner a la función de onda exacta como una combinación lineal de funciones tipo determinante de Slater, que tendrá como términos a las funciones espín-orbitales del estado base sin ningún electrón excitado  $\Psi_0$ , funciones con un electrón excitado o excitación simple  $\Psi_a^r$  (se sustituye el orbital  $\varphi_a$  por  $\varphi_r$ ), las funciones con excitación doble  $\Psi_{ab}^{rs}$ , y así sucesivamente (Ver fig. 1). A las funciones espín-orbitales que no se encuentran en la función de onda del estado base se les llama *orbitales virtuales*.

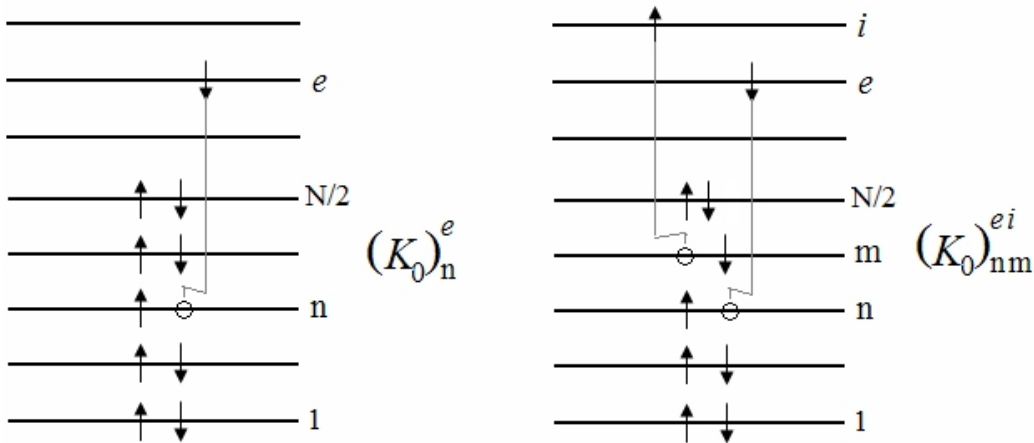


Figura 1. Diagramas de la función de estado base con excitación simple (izquierda) y con excitación doble (derecha).

Para un sistema con  $N$  electrones, las últimas funciones de onda que se agregan son las funciones con  $N$ -electrones excitados:

$$\begin{aligned}
 |\Psi^{CI}\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\
 & + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (2.2)
 \end{aligned}$$

donde los signos “menor que” en los índices es para no repetir funciones. Los índices  $a, b, c, d$  siempre se usarán para los orbitales que se desocuparon en el estado base, mientras que los índices  $r, s, t, u$  determinan orbitales virtuales.

Cuando se agrega en la combinación lineal a todas las funciones que tiene, desde un electrón excitado hasta  $N$ -electrones excitados se denomina el método de interacción de configuraciones completo (Full CI, FCI). Sin embargo, debido a que el número de funciones con  $n$ -estados excitados crece mucho a medida que  $n$  va siendo más grande, se incrementa el número de cálculos y por consiguiente, el problema se hace complicado computacionalmente. Incluso para  $n=2$ , el número de funciones es muy grande. Por lo que en este método y los relacionados, se truncan hasta un cierto número de excitaciones (en este trabajo, se ocuparán excitaciones hasta  $n=2$ ). En particular, surge un problema cuando se trunca el método CI, el problema de inconsistencia de tamaño, del que se hablará en la sección 2.5.

Este método se complica mientras más electrones tiene el sistema de trabajo, y una aproximación usada es dejar unos electrones “congelados” (*frozen core*), en el cual los electrones congelados se mantienen fuera del método CI, por lo que no son excitados a otros estados. Usualmente se dejan congelados los estados más internos, debido a que los enlaces químicos son producidos

por los electrones de las capas más externas. Antes de iniciar a describir el método que se sigue en CI, vamos a presentar un teorema que será de utilidad.

### 2.2.1. Teorema de Brillouin

Sea  $|\Psi\rangle$  la combinación lineal de la función del estado base  $|\Psi_0\rangle$  y las funciones tipo determinante de Slater con un estado excitado  $|\Psi_a^r\rangle$ :

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\Psi_a^r\rangle \quad (2.3)$$

Consideremos sólo un estado excitado. Para obtener los coeficientes  $c_0$  y  $c_a^r$ , hay que resolver la ecuación de Schrödinger  $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ , esto quiere decir, proyectar la ecuación de Schrödinger en  $|\Psi_0\rangle$  y  $|\Psi_a^r\rangle$  y resolver el problema matricial de eigenvalores:

$$\begin{aligned} c_0 \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle + c_a^r \langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle &= E c_0 \\ c_0 \langle \Psi_a^r | H | \Psi_0 \rangle + c_a^r \langle \Psi_a^r | H | \Psi_a^r \rangle &= E c_a^r \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle \\ \langle \Psi_a^r | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_a^r | H | \Psi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix}$$

En los coeficientes  $\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = \langle \Psi_a^r | H | \Psi_0 \rangle$ , los términos que sobreviven son:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle &= \langle \varphi_a(i) | f(i) | \varphi_r(i) \rangle + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq a,r}}^N \left[ \langle \varphi_a(i) | J_j(i) | \varphi_r(i) \right. \\ &\quad \left. - \langle \varphi_a(i) | K_j(i) | \varphi_r(i) \rangle \right] \\ &= \mathbf{F}_{ar} \end{aligned} \quad (2.5)$$

es decir,  $\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle$  es un elemento fuera de la matriz de Fock  $\mathbf{F}_{ar}$  (misma que se definió en la ec. (1.34)). Sin embargo, al encontrar las energías de los orbitales, se diagonaliza  $\mathbf{F}$ , y por tanto los elementos fuera de la diagonal son cero, concluyendo que:

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = \mathbf{F}_{ar} = 0 \quad (2.6)$$

Este resultado se conoce como el *teorema de Brillouin* [11, 12]:

**Teorema de Brillouin.** *Las funciones de onda tipo determinante de Slater con un sólo estado excitado  $|\Psi_a^r\rangle$ , cumplen que  $\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0$ , es decir,  $H | \Psi_a^r \rangle$  no tiene ninguna proyección en  $|\Psi_0\rangle$ .*

### 2.2.2. Formulación del método CI

Nos basamos en [1, 8] para esta formulación. Sea un sistema de  $N$  electrones y  $K$  funciones orbitales obtenidas del método HF, entonces para cada función de estado  $|\Psi_i\rangle$  se tienen  $K - N$  estados desocupados para el caso del UHF, y  $K - N/2$  para RHF. Nuestra función de onda está escrita como la ecuación (2.2). Para enseñar el método a seguir, expresemos a  $\Psi^{CI}$  como:

$$\Psi^{CI} = \sum_{j=1}^p A_j \Psi(K_j) \quad (2.7)$$

donde  $K_j$  representa una configuración. Debido a que cada  $K_j$  tiene al menos un espín-órbita distinto, entonces  $\langle \Psi(K_i) | \Psi(K_j) \rangle = \delta_{ij}$ .

La ecuación de eigenvalores por resolver es:

$$H | \Psi^{CI} \rangle = E | \Psi^{CI} \rangle \quad (2.8)$$

Llamemos  $J = \langle \Psi^{CI} | H - E | \Psi^{CI} \rangle = \sum_{i,j} A_i^* A_j (H_{ij} - E\delta_{ij})$  que es nuestro funcional al cual le vamos a aplicar el principio variacional, y los parámetros a variar son los coeficientes  $A_i^*$ . Por lo tanto,  $\delta J$  queda de la forma:

$$\delta J = \sum_{i,j} \delta(A_i^*) A_j (H_{ij} - E\delta_{ij}) \quad (2.9)$$

y como  $\delta J = 0$  para toda variación arbitraria  $\delta(A_i^*)$ , concluimos que:

$$\sum_j A_j (H_{ij} - E\delta_{ij}) = 0 \quad i = 1, \dots, p \quad (2.10)$$

Las incógnitas son los coeficientes  $A_j$ , y para que se tenga una solución distinta a la trivial ( $A_j = 0$ ) se pide que:

$$\det | H_{ij} - E\delta_{ij} | = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1p} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{p1} & H_{p2} & \dots & H_{pp} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.11)$$

Al encontrar las eigenenergías  $E_i$  ( $i = 1, \dots, p$ ), se regresa a la ecuación (2.9) para encontrar los eigenestados, que consiste en encontrar los coeficientes  $A_j$ , con la condición de que la función de onda total  $|\Psi^{CI}\rangle$  también esté normalizada.

En la ec. (2.10) hay muchos términos  $H_{ij}$  que se anulan, independiente de los orbitales que se ocupan. Para explicar qué términos se cancelan, escribamos la ecuación (2.7), separando la función del estado base, las funciones con excitaciones simples, y así sucesivamente:

$$|\Psi^{CI}\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_S |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + c_Q |Q\rangle + \dots \quad (2.12)$$

donde  $|S\rangle$  representa las funciones de onda con un orbital virtual,  $|D\rangle$  los que tienen dos estados excitados, y así sucesivamente.  $c_S, c_D, \dots$ , cada uno es el conjunto de coeficientes de sus respectivas funciones.

Para finalizar esta sección, veamos qué términos de  $H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$  se cancelan:

- a)  $\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = 0$  si  $|\Psi_i\rangle$  y  $|\Psi_j\rangle$  tienen diferente espín. Por lo que, si buscamos el estado base, sólo tomaremos en cuenta los estados con el menor número de estados degenerados. Para los dímeros que vamos a estudiar ( $H_2, Li_2, Be_2$  y  $Mg_2$ ), los estados base son singletes.
- b)  $\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0$ , es decir, no hay acoplamiento entre la función de onda de HF ( $\Psi_0$ ) y las funciones con un orbital virtual. Esto es una consecuencia directa del Teorema de Brillouin (subsección 2.2.1).
- c) Debido a que  $H$  sólo tiene términos de a lo más 2-electrones, sólo se mezclan 2 espín-orbitales y los demás se integran en todo el espacio. Por lo tanto, si tenemos 2 funciones de onda tipo determinante de Slater con 3 o más espín-orbitales distintos, la integral nos da cero. Esto ocurre para  $\langle \Psi_0 | H | T \rangle, \langle \Psi_0 | H | Q \rangle, \langle S | H | Q \rangle$ , etc.
- d) Con base a lo que se dijo en c), cualesquiera 2 funciones con más de 2 espín-orbitales distintos nos da como resultado  $\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = 0$ . Por lo tanto, de los estados  $\{n_i\}$  de  $\Psi_i$  y  $\{n_j\}$  de  $\Psi_j$ ,  $\{n_i\}$  y  $\{n_j\}$  sólo pueden diferir a lo más 2 estados virtuales. Para ejemplificar esto, discutamos los términos de  $\langle S | H | D \rangle$ , que son de la forma  $\langle \Psi_a^r | H | \Psi_{bc}^{st} \rangle$  con  $\Psi_a^r = \Psi_i$  y  $\Psi_{bc}^{st} = \Psi_j$ . Sí  $r \neq s \neq t, a \neq b \neq c$ ,  $\Psi_a^r$  y  $\Psi_{bc}^{st}$  tendrían más de 2 estados distintos ( $\Psi_i$  tiene los estados  $b, c, r$ , los cuales no tiene  $\Psi_j$ ) y

---

nos daría  $H_{ij} = 0$ . Para que no se anulen debe haber igualdades entre los índices (excepto, claro está,  $b = c$  o  $s = t$ ). Sí  $a = b$  (sin pérdida de generalidad, se puede tomar  $a = c$ ,  $r = s$  ó  $r = t$ ),  $\Psi_i$  tiene los estados  $r$ ,  $c$  que no tiene  $\Psi_j$ , que en su lugar, tiene los estados  $s$ , y  $t$ . Por lo tanto, para que  $H_{ij} \neq 0$  en este ejemplo sólo se debe pedir que tengan un índice en común.



## **2.3. Métodos de campo autoconsistente con multiconfiguracional (MCSCF) y campo autoconsistente del espacio activo completo (CASSCF)**

Los métodos CI y CC (que veremos más adelante) son métodos de una sola configuración de referencia (la configuración del estado base de HF), del cual se construyen las configuraciones excitadas. En esta sección y la siguiente se verán métodos que no sólo toman una sólo configuración de referencia.

### **2.3.1. Método MCSCF y CASSCF**

El método CI directo (como vimos en la sección anterior) toma la función de HF y empieza a excitar electrones a estados virtuales, formando funciones con excitaciones simples, dobles, etc. Pero, como se discutió en la sección anterior, el número de funciones que surgen crece muy rápido, haciendo el problema muy difícil computacionalmente. Por lo que un “atajo” que podríamos realizar es tomar funciones optimizadas para el problema, esta es la idea principal para el método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF). El método MCSCF fue desarrollado y utilizado por primera vez para sistemas diatómicos por Das y Wahl [13] y en sistemas poliatómicos por Veillard y Clemente [14]. Los que desarrollaron el programa en el paquete que vamos a ocupar son Werner y Knowles [18]. Mejoras adicionales han sido empleadas a este método, que pueden ser vistas en las referencias [15], [16] y [17].

Iniciemos nuevamente con una función de onda como CI:

$$\Psi^{CI} = \sum_{j=1}^p A_j \Psi(K_j) \quad (2.13)$$

donde los orbitales  $\varphi$  que conforman a las funciones  $\Psi_j$  son representados por una combinación lineal de un conjunto base de  $K$  funciones ortonormales  $\phi_q$  conocidas:

$$|\varphi_n\rangle = \sum_{q=1}^K c_{qn} |\phi_q\rangle \quad (2.14)$$

Recordemos que en CI directo se optimizan los coeficientes  $A_j$ . En el método MCSCF se hace simultáneamente una optimización de los coeficientes  $c_{qn}$  y  $A_j$ .

Una útil variación al método anterior es el método de campo autoconsistente del espacio activo completo (CASSCF) [16], donde se dividen los orbitales en activos e inactivos. *Los orbitales inactivos* no participan en la optimización. Los orbitales activos generan un espacio de configuraciones que se le llama el *espacio activo completo*, que es el espacio de configuraciones donde se realiza el método MCSCF (Ver fig. 2).

CASSCF es una analogía al método CI cuando se dejan estados congelados. Sin embargo, CASSCF es más efectivo debido a que se aplica el método MCSCF. Algunos de los códigos que se han desarrollado para este método los podemos encontrar en [18] y [19].

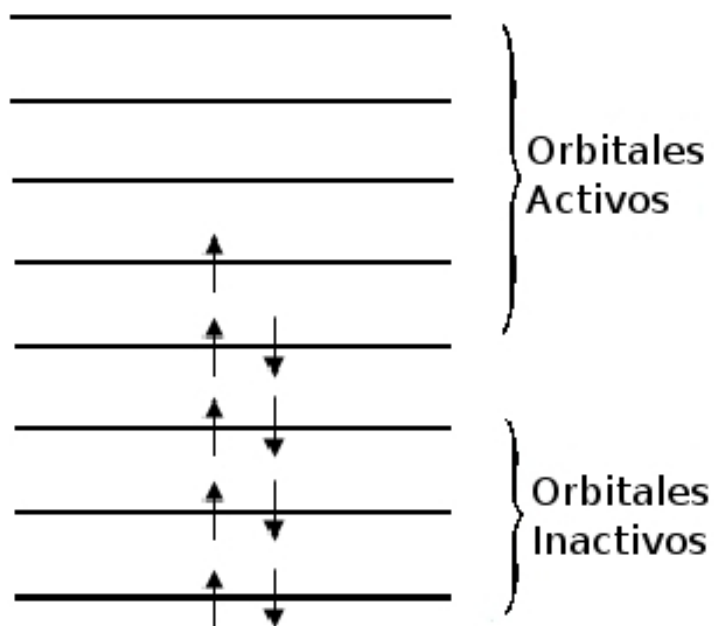


Figura 2. *Diagrama representativo de la división de los orbitales activos e inactivos.*

## 2.4. Método multireferencial de interacción de configuraciones (MRCI)

Debido a que en los métodos anteriores se usa como referencia a la función HF, en la función final queda  $\Psi^{HF}$  como función dominante, es decir, su coeficiente es alto. Sin embargo, este no necesariamente ocurre en sistemas multielectrónicos, como en el caso de sistemas con electrones 3d [20]. Por lo que en estos casos, para disminuir el error de una manera sustancial, se requiere de *métodos multireferenciales*.

El método MRCI es la unión del método CASSCF seguido de un método CISD<sup>1</sup> directo (solamente los coeficientes CI son optimizados). El proceso que sigue es el siguiente: primero, se usa el método CASSCF para obtener configuraciones optimizadas, se seleccionan todas las configuraciones con coeficientes  $A_j$  mayores a un respectivo valor (usualmente se toman coeficientes  $A_j \geq 0,05$ ), y se toman como *configuraciones de referencia*. Entonces, se aplica el método CI a la nueva función de onda generada por la combinación lineal de las  $p$  configuraciones de referencia:

$$\Psi^{MRCISD} = \sum_{j=1}^p \left[ A_j \Psi(K_j) + \sum_{a,r} (A_j)_a^r \Psi\left((K_j)_a^r\right) + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} (A_j)_{ab}^{rs} \Psi\left((K_j)_{ab}^{rs}\right) \right] \quad (2.15)$$

Debido a que el método MRCI combina los demás métodos, es el más eficiente entre los mencionados anteriormente. Los códigos modernos nos permiten usar el método MRCI con más de  $10^9$  configuraciones. Podemos

---

<sup>1</sup>En el programa que ocupamos, sólo se realiza CI hasta excitaciones dobles(denotado por CISD) en el método MRCI, denotado por MRCISD.

observar que si el número de referencias es uno, se reduce el método MCSCF a SCF y por tanto, el método MRCI a CI.

### 2.4.1. Problema de la inconsistencia de tamaño

Cuando ocupamos el método de configuraciones, salvo para sistemas con número de electrones reducido podemos ocupar Full CI, en los demás tenemos que truncar el método CI, teniendo hasta un número máximo de excitaciones  $n$ . Si primero ocupamos CI truncado para un átomo, se toma, funciones de configuración (CF) con  $n$  excitaciones como máximo. Tomando ahora un sistema con 2 átomos, podremos tener CFs con  $n$  excitaciones para un átomo, pero no podremos tener la configuración con los dos átomos con  $n$  excitaciones por el truncamiento de CI, a lo mucho podremos tomar configuraciones con  $n/2$  excitaciones para cada átomo, por lo que produce una inconsistencia entre los valores que se obtienen para el átomo individual y el sistema de dos átomos. Si ahora consideramos un sistema más grande, la inconsistencia se vuelve mayor. Este problema se denomina *inconsistencia de tamaño* [21, 22, 23] (*size inconsistency*) que va siendo más grande a medida que tomamos un mayor número de electrones.

Explicemos este problema de nuevo con un ejemplo tomado de la ref. [24] (pag. 532). Imaginemos que queremos calcular la energía de dos átomos de Be (configuración base  $1s^2 2s^2$ ) por el método CI, y vamos a utilizar las configuraciones  $1s^2 2p^2$  como configuraciones excitadas, lo cual es razonable ya que las dos configuraciones tienen energías similares. De este modo, si fuera un sólo átomo de Be nuestro sistema, con CISD basta para abarcar esta configuración. Pero, debido a que estamos trabajando con el dímero de

Be, se requieren excitaciones hasta de cuarto orden (CISDTQ) para poder describir correctamente al sistema. Por ejemplo, para largas distancias, tenemos que asegurar que los átomos separados también están considerando estas configuraciones  $1s^22p^2$ ,

Si pudiéramos ocupar FCI en cualquier sistema, el problema de inconsistencia de tamaño no se tendría. Pero a la hora de la práctica se ocupa CI truncado hasta un cierto número de excitaciones, lo cual origina el problema cuando se ocupa el principio variacional. Para las demostraciones de la inconsistencia de tamaño en varios métodos se puede consultar la ref.[25] (pp. 126-135), donde se trata la consistencia de tamaño en funciones de onda exactas, en funciones de onda exponenciales (usadas en CC); y la inconsistencia de tamaño en funciones de onda aproximadas con el principio variacional lineal, funciones usadas en CI.

El error es considerablemente reducido si las configuraciones cuádruples son tomadas en cuenta, y la forma más simple de considerarlas es con la *corrección de Davidson (+Q)*, en el cual no se requiere los cálculos cuádruples de CI:

$$\Delta E_Q = (1 - c_0^2)(E^{CISD} - E^{HF}) \quad (2.16)$$

donde  $c_0$  es el coeficiente CI de la configuración HF. La ecuación anterior es para una configuración de referencia, y fue derivada en las refs. [21, 22]. La corrección de Davidson para la aproximación multireferencial fue desarrollada por Knowles y Werner [26].

### 2.4.2. Energías de correlación dinámica y no dinámica

La energía de correlación definido en la ecuación (2.1) en el nivel CASSCF es:

$$E_{corr}^{CAS} = E^{CAS} - E^{HF} \quad (2.17)$$

mientras que en MRCI, por incluir CI además de CASSCF, incluye una adicional energía de correlación, que se le llama *energía de correlación dinámica* o *externa* [27, 28], que es transferible de sistema a sistema:

$$E_{corr}^d = E^{MRCI} - E^{CAS} \quad (2.18)$$

Los estudios hechos por Sinanoglu et. al. [29, 30, 31] muestran que la energía de correlación puede ser dividida en dos tipos, la energía de correlación dinámica  $E_{corr}^d$ , y la *energía de correlación no-dinámica*  $E_{corr}^{nd}$ . Por lo tanto, la energía de correlación al nivel CASSCF es la energía de correlación no-dinámica.

Usualmente las correlaciones no-dinámicas son necesarias para una correcta descripción de los productos de disociación y en algunos artículos se le nombra como la *correlación izquierda-derecha (left-right correlation)* [32]; mientras que la energía de correlación dinámica o *externa* [27, 28] es relacionada con el movimiento correlacionado instantáneo pero no específico de electrones. Sinanoglu remarca que un buen ejemplo de la energía de correlación transferible es la capa cerrada  $1s^2$  para los átomos de la primer columna de la tabla periódica. En ese momento la aproximación MRCI no estaba creada. Brown y Truhlar [28] dividieron la correlacion dinámica en contribuciones de núcleo y de valencia, donde la última contribución es definida por la ecuación (2.18).

## 2.5. Método de cúmulos acoplados (CC)

Esta aproximación fue desarrollado por primera vez en física nuclear por Coester y Künnel [33, 34, 35], pero no fue implementado por que en ese tiempo el conocimiento en fuerzas nucleares no era suficiente para realizar cálculos precisos. Después fue adoptado para cálculos moleculares por Cizek [36, 37].

El *método de cúmulos acoplados (CC)* no tiene el problema de inconsistencia de tamaño. Se basa en escribir a la función original  $|\Psi^{CC}\rangle$  nuevamente como una combinación lineal de la función base  $|\Psi_0\rangle$  y funciones con estados virtuales, empezando con las funciones con excitaciones simples, excitaciones dobles, etcétera. La novedad en el método CC es que se escribe a la combinación de configuraciones a partir de un operador:

$$|\Psi^{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi^{HF}\rangle \quad (2.19)$$

a este tipo de funciones se les llama *funciones de onda exponenciales*, donde:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots \quad (2.20)$$

y  $\hat{T}$  está definido como:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (2.21)$$

Al operador  $\hat{T}$  se le llama *operador de cúmulos*. El operador  $\hat{T}_n$  excita  $n$  electrones en todas las formas posibles, asociándole a cada término un coeficiente y sin repetir configuraciones. Usando operadores de creación y destrucción



se pueden escribir los operadores de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\hat{T}_1 &= \sum_{a,r} c_a^r \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_a \\ \hat{T}_2 &= \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b \\ &\vdots\end{aligned}\tag{2.22}$$

donde los operadores  $\hat{a}_i$  es el operador de destrucción del estado  $i$  y  $\hat{a}_i^\dagger$  es el operador de creación, de tal modo que el término  $c_a^r \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_a$  al ser aplicado a una función de onda, quita al electrón que está en el estado  $a$  y agrega un electrón en el estado  $r$ . Por lo tanto, si aplicamos  $\hat{T}_1$  a la configuración base, se convierte en todos los posibles estados con una excitación simple  $|S\rangle$ ,  $\hat{T}_2$  nos entrega el conjunto de configuraciones con excitaciones dobles  $|D\rangle$ , y así sucesivamente. Sustituyendo la ecuación (2.20) en la ecuación (2.19) nos queda la función  $|\Psi^{CC}\rangle$  como:

$$|\Psi^{CC}\rangle = (1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots) |\Psi^{HF}\rangle\tag{2.23}$$

y para tener una mejor perspectiva de la diferencia entre CI y CC, coloquemos a la función CI en términos de estos nuevos operadores:

$$\begin{aligned}|\Psi^{CI}\rangle &= |\Psi^{HF}\rangle + \hat{T}_1 |\Psi^{HF}\rangle + \hat{T}_2 |\Psi^{HF}\rangle + \dots \\ &= (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots) |\Psi^{HF}\rangle \\ &= (1 + \hat{T}) |\Psi^{HF}\rangle\end{aligned}\tag{2.24}$$

Comparando (2.23) con (2.24) podemos observar que el método CC es más preciso que el método CI directo, por que CCSD tiene excitaciones dobles,

---

<sup>2</sup>Además, multiplica el coeficiente por +1 ó -1, dependiendo de los orbitales presentes. Sin embargo, como lo que buscamos son los coeficientes, puede ser ignorado.

triples, cuádruples, etc. pero no aumenta el número de coeficientes a determinar, sino que contiene desde un principio, coeficientes que se multiplican (como  $\widehat{T}_1\widehat{T}_1$ ), cosa que CISD no tiene en la función de onda inicial.

### 2.5.1. Formulación del método CC

La función  $\Psi^{CC}$  toma las multiplicaciones de los operadores  $\widehat{T}_i$ , con la restricción de que cada multiplicación sólo se encuentre una vez. Haciendo esto, como resultado sale que los coeficientes se *acoplen*. Por ejemplo, para generar todas las funciones con 2 electrones en estados virtuales, hay dos formas, uno es aplicando el operador  $\widehat{T}_2$ , mientras que la otra es multiplicando la configuración HF por  $\frac{1}{2}\widehat{T}_1\widehat{T}_1$ , donde el factor  $\frac{1}{2}$  es para contar sólo una vez cada término, pues debido a que los operadores de creación y aniquilación conmutan, puede haber términos que se repiten <sup>3</sup>. Por lo tanto, los coeficientes de las excitaciones dobles  $\Psi_{ab}^{rs}$  son:

$$\left(\widehat{T}_2 + \frac{1}{2}\widehat{T}_1\widehat{T}_1\right) |\Psi^{HF}\rangle = \sum_{\substack{a,b \\ r,s}} \left( c_{ab}^{rs} \widehat{a}_r^\dagger \widehat{a}_s^\dagger \widehat{a}_a \widehat{a}_b + \frac{1}{2} c_a^r c_b^s \widehat{a}_r^\dagger \widehat{a}_s^\dagger \widehat{a}_a \widehat{a}_b \right) |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (2.25)$$

De tal forma que el coeficiente de la función  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$  puede ser generado por los siguientes operadores:  $\widehat{a}_r^\dagger \widehat{a}_s^\dagger \widehat{a}_a \widehat{a}_b$ , del operador  $\widehat{T}_2$ , y  $(\widehat{a}_r^\dagger \widehat{a}_a)(\widehat{a}_s^\dagger \widehat{a}_b)$ ,  $(\widehat{a}_s^\dagger \widehat{a}_b)(\widehat{a}_r^\dagger \widehat{a}_a)$ ,  $(\widehat{a}_s^\dagger \widehat{a}_a)(\widehat{a}_r^\dagger \widehat{a}_b)$ ,  $(\widehat{a}_s^\dagger \widehat{a}_b)(\widehat{a}_r^\dagger \widehat{a}_a)$  del operador  $\frac{1}{2}\widehat{T}_1\widehat{T}_1$  y su coeficiente final es:

$$\begin{aligned} & c_{ab}^{rs} + \frac{1}{2} (c_a^r c_b^s + c_b^s c_a^r + c_a^s c_b^r + c_b^r c_a^s) \\ & = c_{ab}^{rs} + c_a^r c_b^s + c_a^s c_b^r \end{aligned} \quad (2.26)$$

<sup>3</sup>Si se multiplican 2 operadores de creación o 2 de aniquilación del mismo estado, el resultado es cero debido al principio de exclusión de Pauli.

Hay que remarcar que el acoplamiento de coeficientes, lo vuelve un problema no lineal. En grandes términos podemos decir que la función que se usa en el método CC, es una combinación no lineal de las configuraciones posibles.

Otra diferencia que tiene con respecto a los métodos anteriores, es que la función de onda no es optimizada por principios variacionales, que es la causa de la inconsistencia de tamaño en CI. En este caso, para obtener los coeficientes tenemos que resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H} | \Psi^{CC} \rangle = E^{CC} | \Psi^{CC} \rangle \quad (2.27)$$

donde la energía de CC es:

$$E^{CC} = \langle \Psi^{CC} | \hat{H} | \Psi^{CC} \rangle \quad (2.28)$$

Sustituyendo la energía de CC en la ecuación (2.27) y proyectando por un término  $\langle \tilde{\Psi} |$  de la función completa nos queda:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \Psi^{CC} \rangle = \langle \Psi^{CC} | \hat{H} | \Psi^{CC} \rangle \tilde{c} \quad (2.29)$$

siendo  $\tilde{c}$  el respectivo coeficiente de  $\tilde{\Psi}$ .

Nuestro sistema de ecuaciones a resolver está constituido de (2.28) para encontrar los coeficientes  $\tilde{c}$ . Ya teniendo estos coeficientes, se calcula la energía  $E^{CC}$ . Este sistema de ecuaciones es no lineal debido a que surgen multiplicaciones de constantes.

El método CC (como los métodos anteriores), debe ser truncado. Un tipo de truncamiento es el CCSD [38, 39], que es el más sencillo, donde se toma a  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ , es decir, sólo excitaciones simples y dobles. Además, ya se encuentra elaborados los programas para los métodos CCSDT [40, 41, 42]

---

y CCSDTQ [43] pero consumen mucho tiempo computacional incluso para sistemas pequeños. Por eso el método que ocupamos y que comúnmente se usa es una variante del método CCSDT, en donde los coeficientes de las excitaciones triples son estimados por teoría de perturbaciones. Este método híbrido es denotado por CCSD(T) [44]. Un análisis de los cálculos CCSD(T) se encuentra en las referencias [45, 46].



# Capítulo 3

## Cálculos numéricos y discusión

En los capítulos anteriores hemos descrito toda la teoría detrás de los métodos que se van a ocupar para el estudio de los dímeros  $Be_2$ ,  $Mg_2$ ,  $H_2$  y  $Li_2$ ; siendo  $Be_2$  y  $Mg_2$  sistemas conformados por átomos de capa cerrada,  $H_2$  y  $Li_2$  de átomos de capa abierta. A partir de los resultados que obtengamos se hace un estudio entre los dímeros y entre los métodos, analizando las diferencias que encontremos y dando una posible razón. Por último, se interpretan los resultados para cada dímero explicando la física que se pueda extraer del dímero, de los átomos, del enlace, etcétera.

Los objetivos son: realizar un análisis comparativo de los métodos CCSD(T), CASSCF y MRCI (con y sin corrección de Davidson) a partir de los cálculos de los dímeros anteriormente nombrados, estudiar la energía de correlación y discutir la naturaleza del enlace químico.

### 3.1. Metodología

Las curvas potenciales en todos los métodos para los 4 dímeros fueron realizados usando el paquete de programas MOLPRO edición 2010, y a partir de estas curvas se obtuvieron las distancias de equilibrio  $R_0$  y, claro está, su energía mínima con respecto a cada método. MOLPRO es un conjunto de programas *ab initio* para cálculos de estructuras electrónicas moleculares, diseñado y mantenido por H.-J. Werner y P.J. Knowles [26], donde un gran número de autores siguen contribuyendo a este paquete. La gran potencia de este código consiste en los métodos multiconfiguracionales, multireferenciales y rutinas de cúmulos acoplados, permitiendo un buen análisis al problema fundamental que buscan resolver estos métodos, la recuperación de la energía de correlación.

MOLPRO nos brinda la posibilidad de dar especificaciones para nuestros cálculos, las que nosotros ocupamos para todos los métodos fueron las siguientes: la geometría del sistema, en el caso de dímeros se refiere a la distancia entre los núcleos. Abarcamos valores que van desde 50 bohr (distancias de disociación) hasta 3 bohr. No ocupamos un grupo de simetría en particular. y no se utilizaron electrones congelados (*frozen core*= 0) para todos los átomos y dímeros. En el Apéndice A se encuentra el código de entrada para calcular la curva de potencial de  $Be_2$  en todos los métodos.

Los 4 dímeros terminan siendo sistemas de capa cerrada. Realizamos cálculos con métodos restringidos al igual que los átomos de capa cerrada,  $Be$  y  $Mg$ , por lo tanto, para estos sistemas son calculados con los métodos RHF, CASSCF, MRCISD, MRCISD(+Q) y CCSD(T). Mientras que para los átomos de capa abierta, ( $H$ ,  $Li$ ), se decidió realizar los cálculos con los méto-

dos sin restringir de capa abierta. Para  $Li$  se ocuparon ROHF, CASSCF, MRCISD, MRCISD(+Q) y RCCSD(T). El dímero  $H_2$ , por tener sólo dos electrones, en lugar de ocupar CCSD(T) se ocupa sólo CCSD. Para el átomo de  $H$ , todos los métodos resultan ser el mismo.

Empleamos los conjuntos base tipo-Dunning [47, 48, 49, 50] presentados en el sitio web Pacific Northwest National Laboratory basis set [51]. Además, debido a que vamos a trabajar con sistemas conformados por átomos de capa cerrada, que tienen una interacción muy débil, se requiere de funciones difusas. Para todos los sistemas usamos el conjunto base de valencia polarizados aumentada con consistencia de correlación tipo-Dunning (aug-cc-VQZ). En la segunda columna de la Tabla 1 se coloca la configuración que genera el conjunto base aug-cc-VQZ para cada elemento, se puede observar que las bases de  $Be$  y  $Li$  son construidos con las mismas funciones, ya que el conjunto base es generado por período de la tabla periódica. La siguiente columna muestra el conjunto base al ser comprimido y en la última tabla se coloca el número de funciones gaussianas contraídas esféricas de la base comprimida, que facilitan las integrales ([8] pag. 180-184). Para los dímeros el conjunto base sigue siendo el mismo y el número de funciones gaussianas contraídas es el doble. Esta situación nos llevaría al *error de superposición del conjunto base* (BSSE) [1]. Este error es pequeño para grandes conjuntos base, se puede ver en la Ref.[1] (pág. 125), que para el dímero  $(H_2O)_2$  en  $R = 3,00 \text{ \AA}$  y con una base aumentada el BSSE es menor a 0,05 kcal/mol para la energía de enlace. por lo que no se toma en cuenta BSSE para nuestros cálculos.



Tabla 1. *Conjunto base tipo aug-cc-VQZ para cada átomo.*

<b>Atomo</b>	<b>Conjunto base aug-cc-PVQZ</b>	<b>Conjunto base contraído</b>	<b>Número de funciones gaussianas contraídas</b>
H	(7s,4p,3d,2f)	[5s,4p,3d,2f]	46
Li	(13s,7p,4d,3f,2g)	[6s,5p,4d,3f,2g]	80
Be	(13s,7p,4d,3f,2g)	[6s,5p,4d,3f,2g]	80
Mg	(17s,13p,4d,3f,2g)	[7s,6p,4d,3f,2g]	84

Las funciones de onda para el método CASSCF y después para el método MRCI fueron optimizados como se especifican en [18, 19]. En la Tabla 2 definimos el espacio activo, el número de orbitales activos y externos<sup>1</sup>, y el número de electrones activos para cada átomo. Para el dímero, el espacio activo es el mismo en los 2 átomos y por tanto, todos los valores son el doble que los de su átomo correspondiente.

Tabla 2. *Especificaciones de los átomos para el método CASSCF.*

<b>Atomo</b>	<b>Espacio activo</b>	<b>Números de orbitales activos</b>	<b>Número de orbitales externos</b>	<b>Número de electrones activos</b>
H	1s	1	45	1
Li	2s,2p	4	75	1
Be	2s,2p	4	75	2
Mg	3s,3p	4	75	2

Para nuestro conjunto base aug-cc-VQZ, el número de funciones de configuración (CFs) en las funciones de onda de referencia son dados en la Tabla 3 por sistema (átomo o dímero). Se escribe el número de CFs en el método CCSD(T) y CASSCF. Teniendo el número de CFs en CASSCF, se realizan sus correspondientes expansiones en el método MRCI, aumentando el número

<sup>1</sup>En donde hemos denotado por orbitales externos a los orbitales virtuales inactivos.

de CFs, las cuales son internamente contraídas con un procedimiento descrito en las referencias [52, 53].

Tabla 3. *Número de funciones de configuración (CFs) en los métodos CCSD(T), CASSCF y MRCI.*

	<b>CFs CCSD(T)</b>	<b>CFs CASSCF</b>	<b>CFs MRCI</b>	<b>CFs contraídas MRCI</b>
H	46	1	1	1
Li	1.60x10 <sup>4</sup>	4	3.00x10 <sup>4</sup>	1.04x10 <sup>4</sup>
Be	1.24x10 <sup>4</sup>	10	7.36x10 <sup>4</sup>	3.13x10 <sup>4</sup>
Mg	1.10x10 <sup>5</sup>	10	1.45x10 <sup>6</sup>	2.33x10 <sup>5</sup>
H <sub>2</sub>	8.55x10 <sup>3</sup>	3	4.28x10 <sup>3</sup>	4.28x10 <sup>3</sup>
Li <sub>2</sub>	1.12x10 <sup>5</sup>	36	3.70x10 <sup>6</sup>	5.48x10 <sup>5</sup>
Be <sub>2</sub>	1.96x10 <sup>5</sup>	336	4.76x10 <sup>7</sup>	2.05x10 <sup>6</sup>
Mg <sub>2</sub>	1.76x10 <sup>6</sup>	336	1.09x10 <sup>9</sup>	2.34x10 <sup>7</sup>

## 3.2. Resultados y discusión

Las principales configuraciones de referencia obtenidas en la distancia de equilibrio en el método CASSCF, que después son ocupadas en el método MRCI son:

$$\begin{aligned}
H_2, \quad |^1\Sigma_g^+\rangle &= 0,991 |1s\sigma_g^2\rangle - 0,0996 |1s\sigma_u^2\rangle \\
Li_2, \quad |^1\Sigma_g^+\rangle &= 0,9498 |2s\sigma_g^2\rangle - 0,1772 |2s\sigma_u^2\rangle - 0,1772 |2p_z\sigma_g^2\rangle \\
&\quad - 0,1211 |2p_y\pi_u^2\rangle - 0,1211 |2p_x\pi_u^2\rangle \\
Be_2, \quad |^1\Sigma_g^+\rangle &= 0,8867 |2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2\rangle - 0,2825 |2s\sigma_g^2 2p_z\sigma_g^2\rangle \\
&\quad + 0,141 |2s\sigma_g^1 2s\sigma_u^1 2p_x\pi_u^1 2p_x\pi_g^1\rangle \\
&\quad + 0,141 |2s\sigma_g^1 2s\sigma_u^1 2p_y\pi_u^1 2p_y\pi_g^1\rangle \\
Mg_2, \quad |^1\Sigma_g^+\rangle &= 0,926 |3s\sigma_g^2 3s\sigma_u^2\rangle - 0,1366 |3s\sigma_g^1 3s\sigma_u^1 3p_x\pi_u^1 3p_x\pi_g^1\rangle \\
&\quad - 0,1366 |3s\sigma_g^1 3s\sigma_u^1 3p_y\pi_u^1 3p_y\pi_g^1\rangle \\
&\quad - 0,1199 |3s\sigma_g^2 3p_z\sigma_g^2\rangle \\
&\quad - 0,1105 |3s\sigma_g^1 3s\sigma_u^1 3p_z\sigma_g^1 3p_z\sigma_u^1\rangle
\end{aligned} \tag{3.1}$$

En donde se obtiene que el estado base HF (el primero de cada configuración) es el más predominante, teniendo una magnitud cerca a 0.9 para los 4 dímeros. Por lo tanto, podemos utilizar métodos de una referencia para obtener resultados aceptables en estos sistemas. En nuestro caso, vamos a comparar el método MRCI con el método de una referencia CCSD(T).

Discutamos las curvas de potencial de los dímeros  $Be_2$ ,  $Mg_2$ ,  $H_2$  y  $Li_2$ , separándolos por los dímeros con átomos de capa cerrada y de capa abierta. Como queremos analizar la forma en cómo interactúan los átomos entre sí, debemos sustraer de la energía total calculada la energía de cada átomo

independiente, por lo que la energía de interacción del dímero ( $E_{int}$ ) está dado por la fórmula:

$$E_{int}(A_2) = E(A_2) - 2E(A) \quad (3.2)$$

donde  $E(A_2)$  es la energía total del dímero y  $E(A)$  la energía del átomo. Las energías de interacción para los 4 dímeros en varios radios vienen dadas en las tablas 4-7, donde en cada tabla se expone un dímero y la energía calculada en todos los métodos. En cada tabla se ponen distancias desde 50 bohr hasta 3 bohr y hasta 1 bohr para  $H_2$ , y se hace una partición más fina para la zona de enlace. Las curvas de potencial (hechas con  $E_{int}$ ) son mostradas en las figuras 3-6 para todos los dímeros y en todos los métodos ocupados, haciendo un acercamiento a la zona de enlace, y poniendo un pedazo en la zona de disociación.

Es natural pensar que la energía del dímero a grandes distancias (distancia de disociación) debe ser igual a la energía de los átomos por separado, salvo en casos en los que al disociar el dímero, algunos o ambos de los átomos terminen en estados excitados. Para estos dímeros, los estados en los que terminan los átomos en la disociación son en el estado base. Por lo tanto, la energía de interacción esperada a grandes distancias es cero. Como se puede observar a grandes distancias para los dímeros de capa cerrada,  $E_{int}$  tiende a cero a medida que alejamos a los átomos, el método en el cual quedó más energía residual fue en el método MRCI, pero cuando la corrección de Davidson es agregada, este error se hace despreciable en comparación con la energía en la distancia de equilibrio, (ver tabla 8). Además, vemos que CCSD(T) no consta con energía de interacción a grandes distancias. Por lo que podemos sospechar que la energía residual a grandes distancias en MRCI surge por

Tabla 4. *Energía de interacción ( $E_{int}$ ) de  $Be_2$  calculado para varias distancias con aproximaciones diferentes.*

*La energía se encuentra en kcal/mol.*

<b>R(bohr)</b>	<b>HF</b>	<b>CASSCF</b>	<b>MRCI</b>	<b>MRCI(+Q)</b>	<b>CCSD(T)</b>
50	0.0000	0.0001	0.1072	0.0057	0.0000
30	0.0000	0.0000	0.1065	0.0050	-0.0007
20	-0.0001	-0.0007	0.1017	0.0001	-0.0054
15	-0.0002	-0.0040	0.0861	-0.0164	-0.0208
10	0.0372	-0.0126	-0.1165	-0.2320	-0.2200
9	0.1189	0.0346	-0.2418	-0.3702	-0.3415
8	0.3518	0.2314	-0.4337	-0.5901	-0.5245
7	0.9472	0.8515	-0.6630	-0.8837	-0.7363
6	2.2816	2.3528	-1.0625	-1.4368	-1.1090
5	5.2450	5.0173	-2.1872	-2.8432	-2.1614
4.75	6.6413	5.9786	-2.5506	-3.2815	-2.4950
4.5	8.6477	7.2880	-2.6377	-3.4353	-2.5541
4.25	11.6564	9.2865	-2.0484	-2.9037	-1.9490
4	16.2909	12.5482	-0.1312	-1.0502	-0.0479
3.75	23.5117	17.9515	4.1501	3.0914	4.1234
3.5	34.7623	26.8928	12.2355	10.9528	12.0025
3.25	52.1761	41.6283	26.1838	24.6566	25.7242
3	78.8625	63.7725	49.0411	47.2397	48.2723

Tabla 5. *Energía de interacción ( $E_{int}$ ) de  $Mg_2$  calculado para varias distancias con aproximaciones diferentes.*

*La energía se encuentra en kcal/mol.*

<b>R(bohr)</b>	<b>HF</b>	<b>CASSCF</b>	<b>MRCI</b>	<b>MRCI(+Q)</b>	<b>CCSD(T)</b>
50	0.0000	0.0000	0.3460	0.0182	-0.0048
30	0.0000	-0.0002	0.3430	0.0152	-0.0079
20	-0.0001	-0.0025	0.3302	0.0015	-0.0211
15	0.0002	-0.0134	0.2620	-0.0716	-0.0911
10	0.1308	0.0189	-0.3241	-0.7264	-0.6963
9	0.3502	0.2130	-0.6319	-1.0942	-1.0200
8	0.9104	0.7994	-1.0103	-1.5867	-1.4346
7.75	1.1551	1.0649	-1.0923	-1.7103	-1.5308
7.5	1.4675	1.4044	-1.1541	-1.8203	-1.6094
7.25	1.8691	1.8381	-1.1808	-1.9025	-1.6557
7	2.3895	2.3932	-1.1460	-1.9305	-1.6433
6.75	3.0698	3.1066	-1.0052	-1.8594	-1.5266
6.5	3.9682	4.0296	-0.6950	-1.6242	-1.2409
6.25	5.1661	5.2339	-0.1443	-1.1518	-0.7140
6	6.7782	6.8213	0.7078	-0.3799	0.1136
5	21.6195	20.9410	10.9351	9.5473	10.2188
4	72.7170	69.8277	53.6698	51.8829	52.5429
3	226.6091	219.0890	186.9688	184.4930	185.4523

Tabla 6. *Energía de interacción ( $E_{int}$ ) de  $H_2$  calculado para varias distancias con aproximaciones diferentes.*

*La energía se encuentra en kcal/mol.*

<b>R(bohr)</b>	<b>HF</b>	<b>CASSCF</b>	<b>MRCI</b>	<b>CCSD</b>
50	172.3218	0.0000	0.0000	-7.0978
30	168.1368	0.0000	0.0000	12.6141
20	162.8992	0.0000	-0.0001	31.1089
15	157.5867	0.0000	-0.0004	44.8054
10	145.5827	-0.0004	-0.0053	62.5346
9	140.7500	-0.0021	-0.0117	65.8583
8	134.0105	-0.0118	-0.0333	37.1893
7	124.2966	-0.0650	-0.1201	40.9821
6	109.9093	-0.3495	-0.5151	41.2769
5	88.2219	-1.7884	-2.3538	15.2614
4	55.3836	-8.2524	-10.2244	-10.2965
3	6.6638	-30.3246	-35.8369	-35.8370
2.75	-8.3540	-39.7650	-46.4710	-46.4710
2.5	-24.3560	-50.8129	-58.7748	-58.7748
2.25	-40.9859	-63.1213	-72.3726	-72.3726
2	-57.4892	-75.9069	-86.4629	-86.4629
1.75	-72.3378	-87.5883	-99.4569	-99.4568
1.5	-82.4120	-94.9817	-108.1742	-108.1741
1.25	-81.0998	-91.4130	-105.9533	-105.9533
1	-53.3444	-61.7762	-77.7003	-77.7003

Tabla 7. *Energía de interacción ( $E_{int}$ ) de  $Li_2$  calculado para varias distancias con aproximaciones diferentes.*

*La energía se encuentra en kcal/mol.*

<b>R(bohr)</b>	<b>HF</b>	<b>CASSCF</b>	<b>MRCI</b>	<b>MRCI(+Q)</b>	<b>CCSD(T)</b>
50	62.2462	-0.0001	0.0522	-0.0004	-0.8634
30	58.0124	-0.0008	0.0476	-0.0052	-0.8517
20	52.0643	-0.0110	0.0265	-0.0271	-0.8573
15	44.2003	-0.1019	-0.0956	-0.1509	-0.8476
10	24.8487	-2.5727	-2.7653	-2.8218	-2.9041
9	18.5990	-5.0025	-5.2976	-5.3539	-5.3401
8	11.5695	-9.0799	-9.4872	-9.5460	-9.4960
7	4.2401	-14.8031	-15.6196	-15.6841	-15.6305
6	-2.0199	-20.9070	-22.5217	-22.5944	-22.5442
5.75	-3.0851	-22.1435	-24.0002	-24.0763	-24.0281
5.5	-3.7980	-23.1111	-25.2313	-25.3101	-25.2615
5.25	-4.0475	-23.6946	-26.1168	-26.1985	-26.1489
5	-3.6944	-23.7542	-26.5262	-26.6109	-26.5599
4.75	-2.5663	-23.1178	-26.2882	-26.3762	-26.3229
4.5	-0.4511	-21.5750	-25.1942	-25.2858	-25.2295
4.25	2.9072	-18.8734	-22.9815	-23.0771	-23.0171
4	7.8104	-14.7160	-19.2930	-19.3922	-19.3296
3	49.6298	22.8691	14.5761	14.4419	14.5356



el problema de inconsistencia de tamaño, ya que en MRCISD tanto en el átomo como en la molécula, sólo hay a lo más configuraciones con 2 estados excitados. En el dímero  $Li_2$  también surge la misma situación con el método MRCI y su corrección.

Para  $H_2$ , debido a que tiene sólo 2 electrones, MRCISD es FCI a nivel multireferencial, que tiene consistencia de tamaño. Además, cabe mencionar que también se calcula con MRCI con y sin corrección de Davidson, pero debido a que no tiene más de 3 electrones, los resultados son idénticos, así que decidimos sólo escribir los resultados obtenidos en MRCI. Comparando las energías de interacción en el método MRCI a grandes distancias de los 4 dímeros, observamos que  $Mg_2$  tiene más energía de interacción, lo que es lógico, ya que a mayor número de electrones en el sistema, más error de inconsistencia de tamaño.

Hay otras cosas que comentar a distancias largas para los dímeros con átomos de capa abierta; como se puede ver a simple vista, el método HF tiene una energía muy grande (e incluso positiva) con respecto a su energía mínima en distancias de disociación, que incluso hasta  $R = 50$  sigue aumentando, pero a medida que la distancia interatómica va aumentando, va disminuyendo la tasa de crecimiento de la energía, como se puede ver en las tablas 6 y 7. Debido a que HF considera un potencial promedio por electrón, omitiendo la energía de correlación, está empieza a dar errores a medida que nuestros átomos se separan, y el error se hace notable en dímeros con átomos de capa abierta. Por lo tanto, el método HF disocia mal para dímeros constituidos por átomos de capa abierta. También podemos observar que a medida que se incrementa el número de electrones, este error disminuye. Aho-

ra, si observamos la  $E_{int}$  para el dímeros  $Li_2$  y  $H_2$  en el método CCSD(T) (y CCSD en  $H_2$ ), vemos que empieza a dar valores equivocados cuando la distancia interatómica es muy grande, incluso en los valores finales se puede observar que vuelve a disminuir la energía de interacción. esto nuevamente es un problema del método, pues el método CCSD(T) empieza a dar malos resultados cuando la distancia es grande. Una breve discusión sobre este error lo puede encontrar en [1, 25]. De los errores comentados para todos los sistemas, sólo la inconsistencia de tamaño influye para todas las distancias.

Para los dímeros con átomos de capa cerrada, las curvas de potencial en los métodos HF y CASSCF son completamente repulsivas. Se puede ver en las figuras 3 y 4 este comportamiento y se puede comparar la diferencia con los otros métodos. Para las curvas de potencial de  $H_2$  y  $Li_2$  (figuras 5, 6), se puede observar que se alcanza una región de enlace que es notable para todos los métodos.

En el caso de  $Be_2$ , las curvas de potencial de MRCI y CCSD(T) son muy parecidas (ver figura 3), sin embargo, a la hora de añadir la corrección de Davidson en el método MRCI, se produce una gran diferencia. A grandes distancias vemos que MRCI termina más arriba que los demás métodos, que consiste en el error comentado en la parte de arriba. Para todos los métodos, la energía a distancias del orden de decenas de bohr se estabiliza en un valor constante.

En la figura 4 se encuentran las curvas de potencial de  $Mg_2$ , nuestro segundo dímero con átomos de capa cerrada, en ella podemos observar nuevamente el problema de inconsistencia de tamaño para MRCI y su considerable disminución en el momento de agregar la corrección de Davidson. A compara-

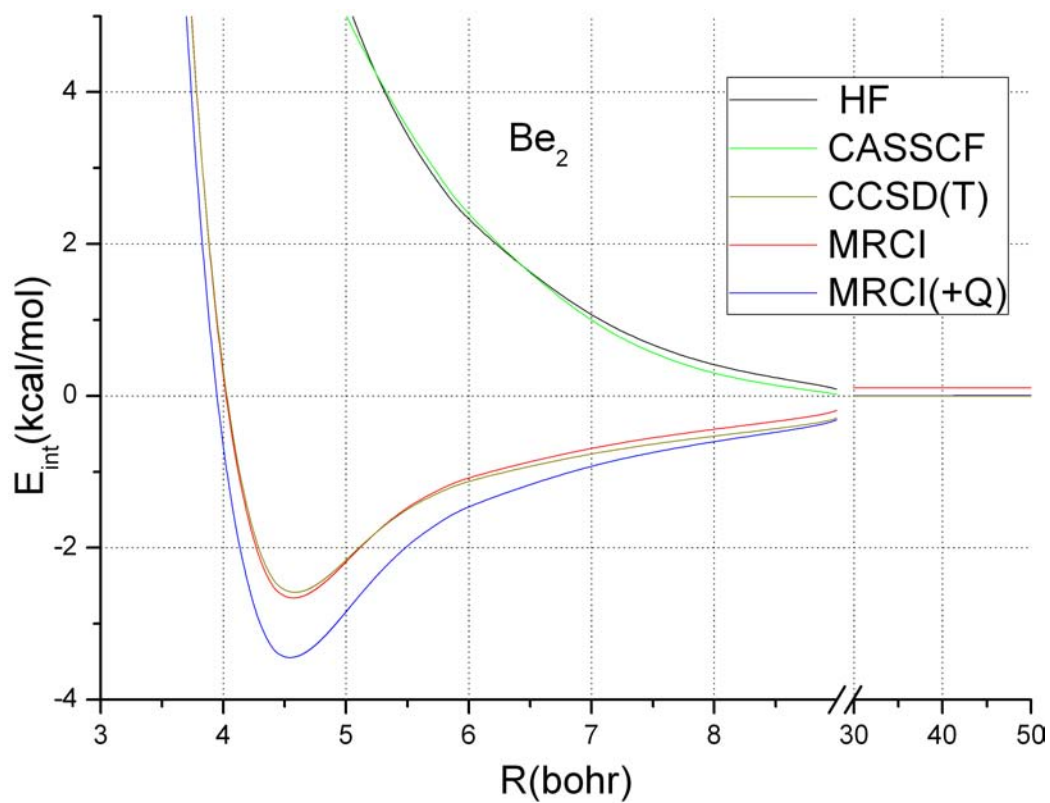


Figura 3. Gráfica de  $E_{int}(R)$  de  $Be_2$  con los 5 métodos.

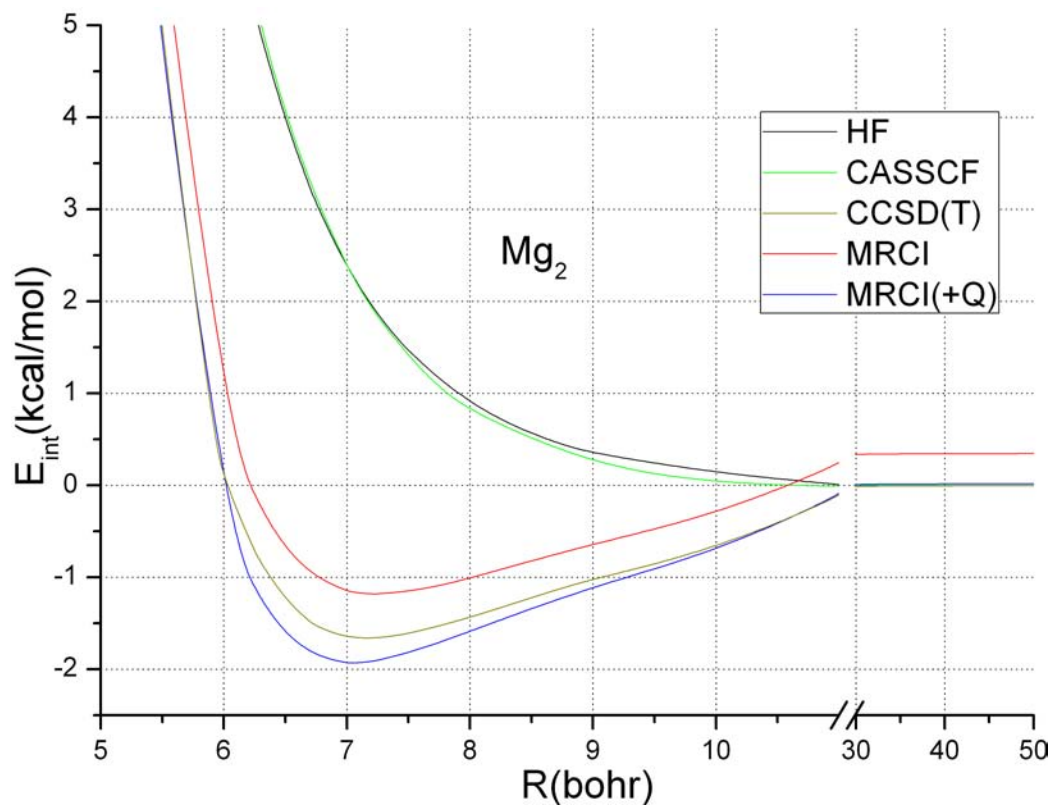


Figura 4. Gráfica de  $E_{int}(R)$  de  $Mg_2$  con los 5 métodos.

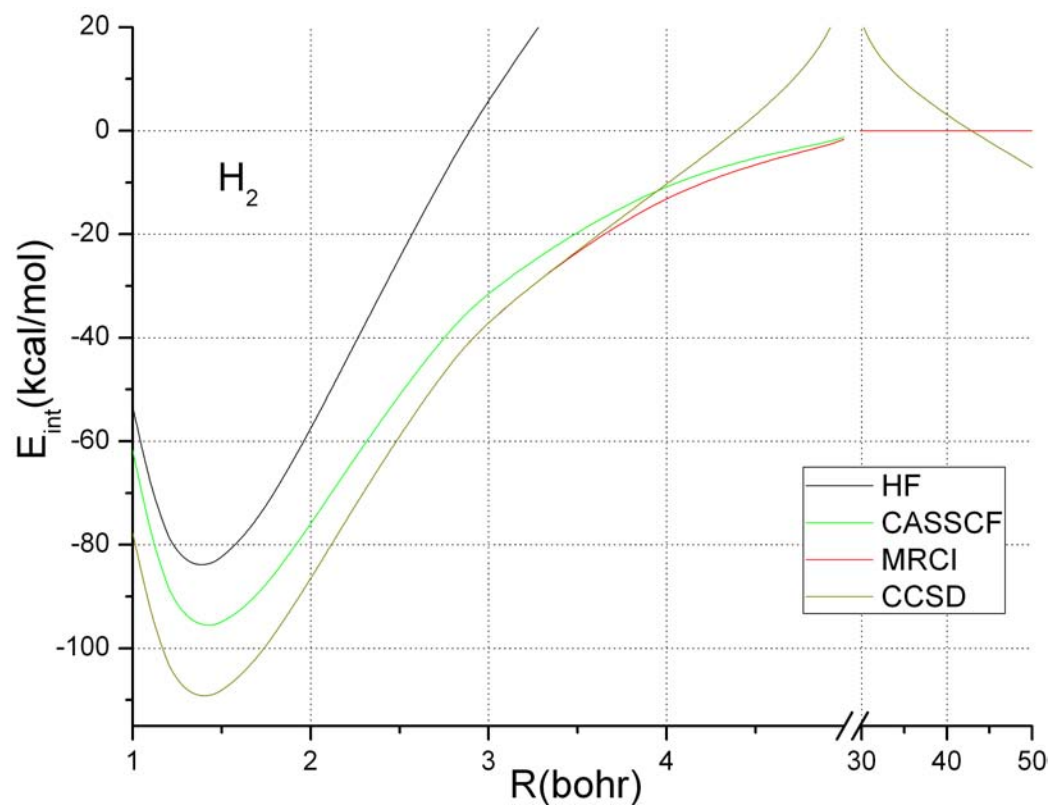
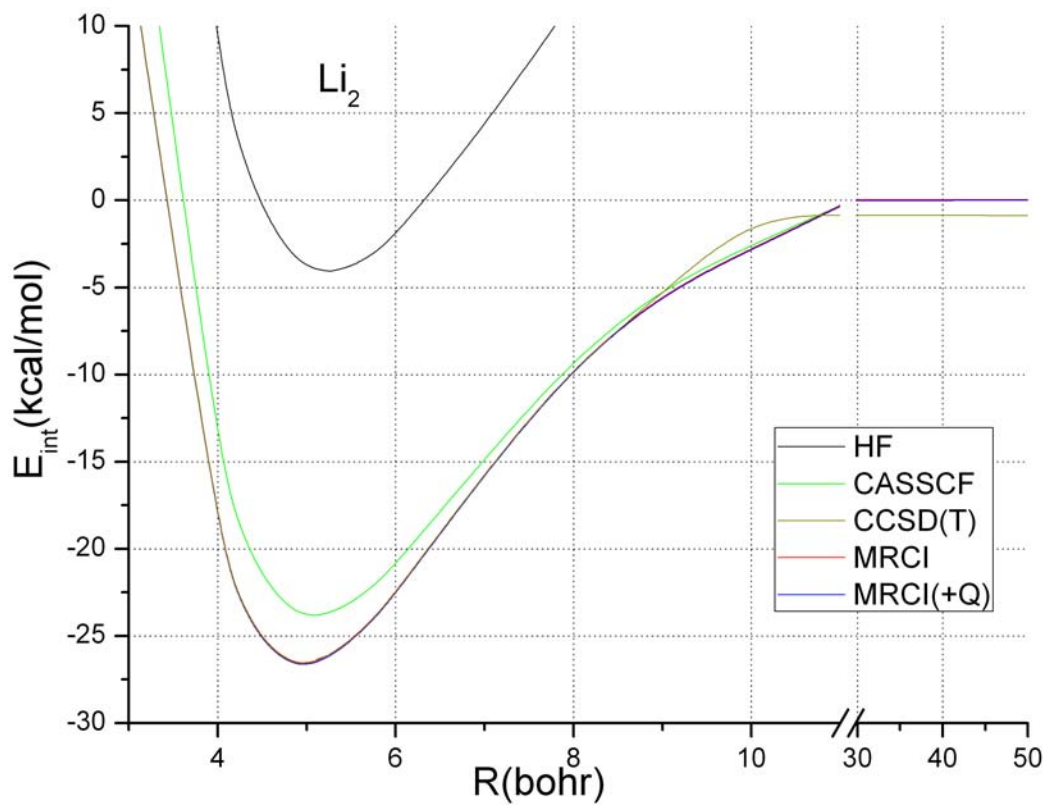


Figura 5. Gráfica de  $E_{\text{int}}(R)$  de  $H_2$  con los 4 métodos.

Figura 6. Gráfica de  $E_{int}(R)$  de  $Li_2$  con los 5 métodos.

ción de  $Be_2$ , los 3 métodos que no dan una curva repulsiva tienen diferencias notables, siendo nuevamente el método MRCI(+Q) el que da la energía más profunda, seguida del método CCSD(T) y por último MRCI, concluyendo que en este sistema la inconsistencia de tamaño es un error considerable en todo el intervalo de distancias trabajadas. Otro detalle que tendrá importantes implicaciones en una de las discusiones posteriores es que las curvas de CASSCF y HF se cruzan. A decir verdad, todas se cruzan, pero está intersección en este dímero influirá mucho en uno de nuestros resultados.

En las figura 5 y 6 mostramos la curva de potencial para  $H_2$  y  $Li_2$  respectivamente. A diferencia a los dímeros con átomos de capa cerrada, todos los métodos nos muestran un región de enlace, mostrando el incremento de profundidad por método, empezando por HF, después CASSCF y por último los métodos CCSD(T) y los métodos HF, CASSCF y MRCI (con y sin corrección), viendo que sus curvas son muy parecidas excepto para largas distancias interatómicas. En la tabla 8 se puede apreciar las diferencias de energía de interacción para las distancias de equilibrio. Para el método HF no se puede observar para distancias grandes, ya que tiene valores muy altos que se escapan de las gráficas, y también vemos el mal comportamiento de CCSD a grandes distancias. Para los demás métodos las curvas de potencial terminan con un valor próximo a cero.

Es importante comparar la energía de enlace  $E_b = -E_{int}(R_0)$  obtenida por diferentes métodos y en experimentos. La tabla 8 muestra la energía total y la energía de enlace en las distancias de equilibrio para todos los dímeros y en todos los métodos en donde se obtuvo una zona no repulsiva en la curva de potencial.

Tabla 8. *Cálculo de la energía total ( $E$ ), la energía de enlace ( $E_b$ ) y la frecuencia armónica en la distancia de equilibrio  $R_0$  con aproximaciones diferentes para los 4 dímeros.*

Dímero	Método	$R_0$ (bohr)	$E$ (hartree)	$E_b$ (kcal/mol)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )
a) Be <sub>2</sub>	MRCI	4.57	-29.2844	2.66	
	MRCI(+Q)	4.54	-29.2858	3.44	295.8
	CCSD(T)	4.58	-29.2844	2.59	271.2
	Experimento <sup>a</sup>	4.63		2.26	223.2
b) Mg <sub>2</sub>	MRCI	7.24	-399.3609	1.18	
	MRCI(+Q)	7.03	-399.3627	1.93	71.5
	CCSD(T)	7.16	-399.3632	1.66	62.5
	Experimento <sup>b</sup>	7.35		1.23	51.1
c) H <sub>2</sub>	HF	1.39	-1.1335	83.84	
	CASSCF	1.43	-1.1521	95.51	
	MRCI	1.40	-1.1739	109.17	4405.9
	CCSD	1.40	-1.1739	109.17	4405.9
	Experimento <sup>c</sup>	1.40		103.25	4395.2
d) Li <sub>2</sub>	HF	5.26	-14.8718	4.05	
	CASSCF	5.10	-14.9033	23.80	
	MRCI	4.96	-14.9421	26.54	
	MRCI(+Q)	4.95	-14.9423	26.62	363.0
	CCSD(T)	4.96	-14.9422	26.57	363.2
	Experimento <sup>d</sup>	5.05		24.35	351.4

<sup>a</sup> Ref [55,56]<sup>b</sup> Ref. [57]<sup>c</sup> Ref. [58]<sup>d</sup> Ref. [59]



La energía de enlace más alta siempre es dada por el método MRCI(+Q), salvo para  $H_2$ , en donde CCSD y MRCI coinciden y HF predice una distancia menor que en MRCI y CCSD. En el caso más simple,  $H_2$ , la energía más profunda es 1.14 veces más grande que la energía predicha en CASSCF y 1.3 veces más grande que en HF. Después seguiría  $Li_2$ , teniendo una diferencia entre los métodos MRCI, MRCI(+Q) y CCSD(T) del orden de centésimas de kcal/mol, y la energía mínima es 1.11 y 6.55 veces más grande que en CASSCF y HF, respectivamente.

Para  $Be_2$ , la diferencia de energías de enlace entre los métodos MRCI y CCSD(T) es del orden de décimas de kcal/mol, y para el método MRCI(+Q) la diferencia casi llega a 1 kcal/mol con respecto a los otros dos métodos. A partir de estos resultados y los discutidos en las tablas y figuras anteriores, se puede concluir que MRCI da resultados semejantes que CCSD(T) para dímeros sencillos a pesar de tener inconsistencia de tamaño, resultado que ya no ocurre para  $Mg_2$ , donde CCSD(T) da una curva de potencial más profunda que MRCI, siendo 0.5 kcal/mol más grande la energía de enlace en CCSD(T) que en MRCI. Al agregar la corrección de Davidson, MRCI(+Q) vuelve a dar una curva de potencial más profunda, dándonos una diferencia de energías de enlace de 3 décimas de kcal/mol aproximadamente con respecto a CCSD(T). Por lo tanto, para los 2 dímeros de átomos con capa cerrada, la corrección +Q dió una contribución importante, dando una corrección a la energía de enlace poco menor de 1 kcal/mol para los dos sistemas, y que es importante puesto que la energía de enlace mínima que se encontró es de 3.5 kcal/mol para  $Be_2$  y 2 kcal/mol para  $Mg_2$  aproximadamente.

Con respecto a la distancia de equilibrio predicha en cada método, la aproximación MRCI(+Q) da la distancia más chica, seguido de CCSD(T) y después MRCI. Con respecto a los dímeros con átomos de capa abierta, CASSCF da una distancia menor que HF para  $Li_2$  pero da una mayor para  $H_2$ .

A partir de estos resultados podemos concluir que el método MRCI(+Q) obtiene la curva de potencial más precisa, en donde “preciso” lo denotamos como la más profunda de las curvas de potencial y que por consiguiente, nos dará la energía mínima más profunda. Los métodos MRCI y CCSD(T) son muy parecidos para  $Li_2$  y  $Be_2$ , pero no se puede asegurar cuál es el más preciso entre estos dos métodos, mientras que en  $Mg_2$  MRCI es notablemente afectado por la inconsistencia de tamaño. Para  $Li_2$  CCSD(T) da una mayor energía, mientras que en  $Be_2$  da una energía menor que MRCI.

De la parte física de nuestros resultados, podemos observar que para  $Be_2$  y  $Mg_2$ , la energía de enlace es del orden de unidades de kcal/mol (aproximadamente 0.1 eV), donde su consecuencia es que estos dímeros tienen un enlace por fuerzas de Van der Waals (de dispersión), fuerza que sale directamente de la correlación electrónica. Esta es la razón por la cual en el método HF y CASSCF se obtuvieron curvas de potencial totalmente repulsivas, donde a pesar que el método CASSCF recupera una cierta cantidad de energía de correlación, no es suficiente para poder observar el enlace en estos dímeros.

Al comparar los dímeros de átomos con capa cerrada,  $Mg_2$  tiene una energía de enlace menor y una distancia de equilibrio mayor que  $Be_2$ . Para el dímero de  $Mg$ , los electrones que forman el enlace son los electrones 3s de cada átomo que tienen un radio promedio más grande que los electrones con

orbital  $2s$ , los cuales son los responsables del enlace de los átomos de  $Be$ , dándoles una distancia de equilibrio mayor en el dímero de Magnesio. Esta es la misma razón por la que la energía de enlace es menor en  $Mg_2$  pues hay más interacción entre las capas  $2s^2$  de los 2 átomos de  $Be$  que entre las capas  $3s^2$  de  $Mg_2$ .

En los dímeros de átomos de capa abierta ocurre la misma situación,  $H_2$  tiene la energía de enlace más alta y el radio de equilibrio más chico. Los dímeros  $Li_2$  y  $H_2$  tienen electrones valentes y por tanto, un enlace covalente, lo que produce una interacción entre los átomos más grande, y por consiguiente, una energía de enlace más grande. Esto se puede afirmar observando la magnitud de la energía de enlace predicha para estos dímeros, que están en el orden de 27 a 110 kcal/mol ( $\sim 1$  a 4.8 eV) aproximadamente. Podemos ver que la energías de enlace disminuye rápidamente a medida que tomamos dímeros formados por átomos de períodos más altos en la tabla periódica. En nuestro caso, la energía de enlace  $E_b$  de  $H_2$  es 4.1 veces más grande que la energía de enlace de  $Li_2$ , y de  $Be_2$  es 1.78 veces más grande que en  $Mg_2$ .

A la hora de calcular la curva de potencial, calculamos valores alrededor del equilibrio para obtener una buena parte armónica alrededor de la distancia de equilibrio. Con estos resultados se calculó para los métodos MRCI(+Q) y CCSD(T) la frecuencia armónica y se obtuvo de nuevo la energía de enlace y la distancia de equilibrio por el análisis de Dunham [54] para los 4 dímeros, que son presentados en la tabla 8.

Las frecuencias armónicas para  $Li_2$  varían muy poco entre métodos, mientras que para  $Mg_2$  sube hasta una diferencia de casi  $10cm^{-1}$  y para  $Be_2$  hasta

$25\text{cm}^{-1}$  aproximadamente. Esto llega a ser de la misma proporción que con la energía de enlace. Vemos también que a medida que aumenta el número de electrones en el sistema, menor frecuencia armónica se obtiene.

La energía total  $E$  es la suma de la energía de los átomos y la energía de interacción, que forma al dímero. Si obtenemos la energía de correlación a partir de las energía totales, obtendremos la energía de correlación del sistema completo, y no podremos decir que parte de energía de correlación corresponde a los átomos y qué parte a su interacción como dímero. Por lo que en vez de usar la definición de Löwdin para  $E_{corr}$  (sección 2.1), es ilustrativo tomar la energía de correlación (ec. (2.1)) con las energías de interacción (ec. (3.1)):

$$E_{corr} = E_{int}(A_2) - E_{int}^{HF}(A_2) \quad (3.3)$$

de esta forma, extraemos la energía de correlación asociada a los átomos separados. Esto se hace más evidente si sustituimos (3.1) en (3.2):

$$\begin{aligned} E_{corr} &= (E(A_2) - E^{HF}(A_2)) - (2E(A) - 2E^{HF}(A)) \\ &= E_{corr}(A_2) - 2E_{corr}(A) \end{aligned} \quad (3.4)$$

En la tabla 10 representamos las energías de correlación definidas en la ecuación (3.2) para los métodos MRCI(+Q) y CCSD(T), y las energía de correlación dinámica y no dinámica definidas en subsección 2.4.2.

Como habíamos discutido en el inicio del capítulo anterior, el objetivo de los métodos post Hartree-Fock es recuperar la energía relacionada a la correlación electrónica. Podemos observar en la últimas dos columnas de la tabla 9 que la  $E_{corr}$  para los dos métodos es muy parecida. En todos los casos MRCI(+Q) recupera más o la misma energía de correlación que CCSD(T). Vemos que la  $E_{corr}$  en los dímeros más pequeños, la diferencia es nula para

Tabla 10. Energías de correlación en kcal/mol de los 4 dímeros.

Dímero	$E_{\text{corr}}^{\text{nd}}$	$E_{\text{corr}}^{\text{d}}$	$E_{\text{corr}}^{\text{MRCI(+Q)}}$	$E_{\text{corr}}^{\text{CCSD(T)}}$
$\text{Be}_2$	-1.23	-10.49	-11.72	-10.50
$\text{Mg}_2$	0.00	-4.25	-4.25	-3.70
$\text{H}_2$	-11.62	-13.73	-25.35	-25.35
$\text{Li}_2$	-20.15	-2.93	-23.08	-23.00

$H_2$  y casi nula para  $Li_2$ , demostrando una vez más la alta similitud entre estos dos métodos para dímeros pequeños en distancias de equilibrio. Pero a la hora de pasar al siguiente dímero más complejo,  $Be_2$ , la diferencia crece notablemente, siendo más de 1 kcal/mol, que es del mismo orden que la diferencia entre las energías de enlace entre estos dos métodos, de hecho, a partir de esta diferencia es de donde proviene la diferencia entre  $E_{\text{corr}}$ . Vemos que la diferencia disminuye para  $Mg_2$ , que suena razonable ya que la energía de interacción entre los dos átomos de Magnesio es menor que entre dos átomos de Berilio (ver tabla 8).

Como la energía disminuye cuando se toma un dímero más complejo de la misma familia, también la energía de correlación disminuye. Esto se puede ver al comparar  $H_2$  con  $Li_2$  y  $Be_2$  con  $Mg_2$ .

Los átomos de  $H$  y  $Li$ , por tener electrones de valencia, tienen una interacción más fuerte, pero toda esta interacción no es dada por la correlación

electrónica, pues encontramos un mínimo de energía en HF. Sin embargo, podemos observar que todavía hay una buena parte de la energía de enlace en la energía de correlación. Cosa que no ocurre en  $Be_2$  y  $Mg_2$ , pues la energía de enlace para estos dímeros es dada por la correlación electrónica.

Vemos que la energía de correlación del enlace para los átomos de capa cerrada, es principalmente dinámica, y de hecho en  $Mg_2$  toda la energía de correlación, que es también la energía de enlace, es solamente energía de correlación dinámica. Esto significa que toda la energía de correlación no-dinámica se estableció entre los átomos individuales. Los dímeros  $H_2$  y  $Li_2$ , tienen una contribución en las dos partes de la energía de correlación.



# Conclusiones

Hacemos cálculos y estudio de 4 dímeros,  $Be_2$  y  $Mg_2$ , con átomos de capa cerrada, y  $Li_2$  y  $H_2$ , de capa abierta. Para los 4 sistemas se ocupan los métodos HF, CCSD(T), CASSCF y MRCISD (con y sin corrección de davidson) y se discute las diferencias de los resultados obtenidos entre los métodos y entre los dímeros. Para todos los métodos se usa el conjunto base tipo Dunning aug-cc-pVQZ. Las conclusiones son las siguientes:

Para los dímeros  $H_2$ ,  $Li_2$  y  $Be_2$ , los métodos CCSD(T), MRCI y MRCI(+Q) dan curvas similares excepto en la región a largas distancias, siendo resultados plausibles debido a que conseguimos curvas parecidas a partir de distintos métodos.

El método HF y CCSD(T) falla cuando se trata de dímeros constituidos por átomos de capas abiertas en la región a largas distancias. A largas distancias es importante conocer cuando se trata del estudio de la disociación de una molécula. Para estos casos se requieren otros métodos.

Concluimos que para estos dímeros, el método MRCI(+Q) da mejores resultados que CCSD(T), puesto que MRCI(+Q) no da errores a largas distancias interatómicas y dió valores más profundos en todos los dímeros. Sin embargo, como se pudo observar en el dímero de Magnesio, el método MRCI



es influenciado por el error de inconsistencia de tamaño, por lo que para sistemas más grandes, este error seguirá creciendo hasta que pueda llegar a un punto en el que la corrección de Davidson no será suficiente para disminuir este error y puede llegar a ser el método CCSD(T) más preciso.

Otra cosa que pudimos observar en los dímeros que estudiamos, separando los dímeros por familia de los átomos que lo componen, es que a medida que tomamos un dímero con mayor número de electrones, su distancia de equilibrio aumenta y la energía de enlace disminuye.

La energía de correlación del enlace para los átomos de capa cerrada, es principalmente dinámica, y de hecho en  $Mg_2$  toda la energía de correlación, que es también la energía de enlace, es solamente energía de correlación dinámica. Los dímeros  $H_2$  y  $Li_2$ , tienen una contribución en las dos partes de la energía de correlación: dinámica y no-dinámica.

Como podemos esperar, los dímeros con átomos de capa abierta tienen enlace covalente, esto lo podemos concluir por que la energía de enlace de estos dímeros es del orden de eV, y para que la energía tenga este orden de magnitud es por que tiene electrones valentes, que forman este tipo de enlace. Una parte de este enlace viene de la energía de correlación y otra parte por HF. Sin embargo, para los dímeros  $Be_2$  y  $Mg_2$ , el enlace es por fuerzas de Van Der Waals (energía de enlace muy pequeña), en donde la energía de enlace es dada por la energía de correlación, que en distancias grandes es producto de las fuerzas de dispersión.

# Apéndice A

## Código MOLPRO

Colocamos el código de entrada en el programa MOLPRO para calcular la curva de potencial de  $Be_2$  con todos los métodos usados y con las características dichas en la sección 3,1.

```
memory,200,M
file,1,be2.int !Donde guarda las integrales
file,2,be2.wfu !Donde guarda la función de onda
!
nosymmetry !Sin un grupo de simetría
!
geom={ !Geometría del dímero
  Be1
  Be2 Be1 r(n)
  endz}
```

```
basis={
    !Aquí es donde se coloca la base
}
!
r=[50.0,40.0,30.0,20.0,15.0,10.0,9.0,8.0,7.0,6.0,5.9,5.8,5.7,
    5.5,5.4,5.3,5.2,5.1,5.0,4.9,4.8,4.7,4.6,4.5,4.4,4.3,4.2,4.1,
    4.0,3.5,3.0] bohr !Radios de distancia entre los dímeros
!
n=0 !Comando do para correr todos los radios
do i=1,#r
n=n+1
r(n)=r(i)
!
hf !Método HF
!
{ccsd(t) !Método CCSD(T) sin frozen core
  core,0; }
!
multi !Método CASSCF
config,csf !Imprime las configuraciones optimizadas
{ci !Método CI sin frozen core, que junto con CASSCF da MRCI
  core,0; }
!
enddo
---
```

!Fin del programa

# Bibliografía

- [1] I.G. Kaplan, *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, Wiley, 2006.
- [2] M. Born and J.R. Oppenheimer *Ann. der Phys. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89, 111 (1928).
- [4] V.A. Fock, *Zs. f. Phys.* **61**, 126 (1930); *Ibid* **62**, 795 (1930).
- [5] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [6] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [7] J.A. Pople and R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 57 (1954).
- [8] A.Szabo and N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover, New York, 1996.
- [9] P.O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
- [10] P.O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [11] L. Brillouin, *Actualités sci. et. ind.* **71**, (1933).

- 
- [12] L. Brillouin, *Actualités sci. et. ind.* **159**, (1934).
- [13] C. Das and A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **44**, 87 (1966).
- [14] A. Veillard and E. Clementi, *Theor. Chim. Acta.* **7**, 133 (1967).
- [15] H.J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 1 (1987).
- [16] B.O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987).
- [17] R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 63 (1987).
- [18] H.-J. Werner and P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [19] P.J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 829 (1985).
- [20] I.G. Kaplan and U. Miranda, *State-of-the-art calculations of the 3d transition-metal dimers: Mn<sub>2</sub> and Sc<sub>2</sub>*, in *Practical Aspects of Computational Chemistry II: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends* (eds. J. Leszczynski, M.K. Shukla, H. de Rode), Springer (in Press).
- [21] S.R. Langhoff and E.R. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.* **8**, 61 (1974).
- [22] E.R. Davidson and D.W. Silver, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 403 (1977).
- [23] R.J. Gdanitz, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 413 (1988).
- [24] L. Piela, *Ideas of quantum chemistry*, Elsevier (2007).
- [25] T. Helgaker, P. Jorgensen and J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, John Wiley and Sons Ltd. (2000).

- 
- [26] H-J. Werner and P.J. Knowles, *MOLPRO Users Manual Version 2010.1*.
- [27] A.J.C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244105 (2007).
- [28] F.R. Brown and D.G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 307 (1985).
- [29] V. McKoy and O. Sinanoglu, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2689 (1964).
- [30] C. Hollister and O. Sinanoglu, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 13 (1966).
- [31] O. Sinanoglu and K.A. Brueckner, in *Three approaches to electron correlation in atoms*, Yale University Press, New Haven, Chapter 5, 1970.
- [32] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2972 (2003).
- [33] F. Coester *Nucl. Phys.* **7**, 421 (1958).
- [34] F. Coester and H. Kümmel *Nucl. Phys.* **17**, 477, (1960).
- [35] R.F. Bishop and H. Kümmel, *Physics Today* (March 1987), p. 52.
- [36] J. Cizek *J. Chem. Phys.* **45**, 4256, (1966).
- [37] J. Cizek *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [38] R.J. Bartlett and G.D. Purvis, *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 561 (1978).
- [39] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel and J.S. Binkley, **14**, 545 (1978).
- [40] J. Noga and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987).
- [41] G.E. Scuseria and H.F. Schaefer, III, *hem. Phys. Lett.* **152**, 382 (1988).
- [42] J.D. Watts and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **93**, 6104 (1990).

- 
- [43] S.A. Kucharski and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **97**, 4282 (1992).
- [44] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [45] K. Raghavachari and J.B. Anderson, *J. Phys. Chem.* **100**, 12960 (1996).
- [46] M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **100**, 13213 (1996).
- [47] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [48] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr. and R.H. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [49] D.E. Woon and T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [50] D.E. Woon and T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- [51] Página web Basis set EMSL <http://bse.pnl.gov/bse/portal>
- [52] H.-J. Werner and P.J.Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5803 (1988).
- [53] H.-J. Werner and P.J.Knowles, *Chem. Phys. Lett.*, **145**, 514 (1988).
- [54] J.L. Dunham, *Phys. Rev.*, **41**, 721 (1932).
- [55] V.E. Bondybey and J.H. English, *J. Chem. Phys.*, **80**, 568 (1984).
- [56] V.E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.*, **109**, 436 (1984).
- [57] K.C. Li and W.C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4423 (1973).
- [58] G. Herzberg and A. Monfils, *J. Mol. Spectr.*, **5**, 482 (1960).
- [59] M.M. Hessel and C.R. Vidal, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4439-4459 (1979).