



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES
 $M + SO_2$ ($M = V, Nb, Ta$)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO

P R E S E N T A:

CARLOS ANDRÉS VELÁSQUEZ ESCAMILLA



MÉXICO, D.F.

2014



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Fernando Colmenares Landín
VOCAL:	J. Jesús Hernández Trujillo
SECRETARIO:	Oliver Matínez Anaya
1er. SUPLENTE:	Tomás Rocha Rinza
2° SUPLENTE:	Jorge Martín del Campo Ramírez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Departamento de Física y Química Teórica
Cubículo F-212

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Fernando Colmenares Landín

SUSTENTANTE:

Carlos A. Velásquez Escamilla

RESUMEN

Se realizó el estudio teórico de las reacciones de los metales de transición del Grupo V (V, Nb, Ta) con SO_2 con la finalidad de analizar la viabilidad de aplicación de un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales. Este esquema consiste, primeramente, en la formación de radicales a partir de los reactivos; y como segunda reacción, la recombinación de los radicales como consecuencia de las condiciones de confinamiento, que permiten explicar los productos detectados experimentalmente para estas interacciones en aislamiento matricial, así como la asignación de la diferente multiplicidad de espín que exhiben los productos detectados respecto de los reactivos originales.

Para estas interacciones, al igual que en trabajos previos [21, 23], fue posible aplicar el esquema de dos reacciones secuenciales de radicales explicando, así, la multiplicidad de espín asignada a los productos. Asimismo, al usar este esquema, también se obtiene resultados que están de acuerdo con los datos experimentales, en cuanto a la distribución de los productos detectados para estas interacciones [11].

La ventaja de este esquema de dos reacciones sobre otros modelos utilizados previamente para la descripción de este tipo de interacciones, radica en que dentro de este modelo no se requiere considerar la interacción entre estados de diferente multiplicidad de espín, lo cual es particularmente importante en interacciones en las que participan átomos de transición de la primera y segunda serie, para las cuales no se espera que este tipo de interacciones sean significativas.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	1
1.1 Estudio experimental de las interacciones $M + \text{SO}_2$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)	4
1.2 Hipótesis	6
1.3 Objetivo	7
2. Marco Teórico	8
2.1 Química Cuántica	9
2.2 La ecuación de Schrödinger	9
2.2.1 La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo	9
2.2.2 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	9
2.2.3 Ecuación de Schrödinger tridimensional, independiente del tiempo, para un sistema de varias partículas	11
2.3 La aproximación de Born-Oppenheimer	12
2.4 Método variacional	16
2.4.1 Función variacional lineal	17
2.5 Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger	19
2.5.1 Corrección a primer orden a la energía y la función de onda	22
2.5.2 Corrección a segundo orden de la energía y a la función de onda	23
2.6 Espín electrónico y determinantes de Slater	24
2.6.1 Espín electrónico	24
2.6.2 El principio de Pauli	26
2.6.3 Funciones de onda antisimetrizadas	27
2.6.4 Determinantes de Slater	28
2.7 Método de Campo Autoconsistente de Hartree-Fock	30
2.7.1 Ecuaciones de Roothaan	33
2.8 Correlación Electrónica	36
2.8.1 Interacción de Configuraciones (CI)	37
2.8.1.1 Determinantes excitados	39
2.8.2 Métodos Multiconfiguracionales	41
2.8.2.1 Método MCSCF	42
2.8.2.2 Método CASSCF	43
2.8.3 Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset (MP)	45
2.8.3.1 Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset a segundo orden (MP2)	46

2.8.4 Teoría de Perturbaciones Multirreferencial (PTMR)	48
3. Metodología	51
4. Resultados	54
4.1. Resultados y discusión para la reacción de V con SO ₂	55
4.2. Resultados y discusión para la reacción de Nb con SO ₂	62
4.3. Resultados y discusión para la reacción de Ta con SO ₂	67
5. Conclusiones	73
Perspectivas	74
Apéndice A Datos geométricos de los intermediarios y de los productos.....	75
Apendice B Algunas definiciones importantes.....	78
Bibliografía	88

INTRODUCCIÓN

Antecedentes

El dióxido de azufre SO_2 es uno de los mayores contaminantes del aire, liberado a la atmósfera como resultado de la actividad volcánica así como en la combustión de carbono, petróleo y gas natural en plantas de energía y fábricas [1]. Asimismo la oxidación de SO_2 a H_2SO_4 es responsable también de la corrosión de muchos metales.

Desde el punto de vista de la catálisis química, el dióxido de azufre representa un veneno en muchos procesos de interés debido a su adsorción sobre la superficie metálica lo cual reduce, drásticamente, la actividad catalítica de la mayoría de los metales de transición [2]. Por lo tanto, el desarrollo de materiales con una alta eficiencia para capturar, descomponer y destruir el dióxido de azufre, SO_2 , se ha convertido en uno de los mayores retos en catálisis ambiental [3].

El óxido de cerio con platino (Pt/CeO_2) ha demostrado ser un catalizador convertidor efectivo para capturar y descomponer al dióxido de azufre. Aunque el mecanismo de descomposición del dióxido de azufre parece ser poco claro, se han propuesto varios escenarios, el más aceptado consiste en la adsorción del SO_2 en la superficie del óxido seguida de una oxidación la cual da lugar a las especies SO_x , cuya estequiometría (valor de x) depende de la estructura superficial del cerio y de las condiciones experimentales [4]. Por lo tanto, dentro de este campo, resulta de gran importancia el estudio que determina la activación del enlace S–O, y el consecuente rompimiento del mismo.

En investigaciones recientes se ha encontrado que el SO_2 es absorbido por metales puros, aleaciones, óxidos metálicos y superficies de carburos metálicos [5]. Asimismo, se ha investigado el comportamiento de algunos gases como el O_2 , CO_2 , N_2 , y el SO_2 , con varios metales de transición a temperatura ambiente. En estos estudios se ha encontrado que el SO_2 es el gas más reactivo [6-8]. Se ha encontrado también que las vacancias de oxígeno y el dopaje con metales de transición

pueden facilitar la activación del enlace S–O favoreciendo la descomposición de la molécula [9]; sin embargo, los detalles de estas reacciones aún demandan un perfil más convincente del mecanismo de reacción. Probablemente, el mecanismo más aceptado consiste en el fenómeno de transferencia de carga del metal al átomo de azufre [10]. Previamente se han realizado extensivos estudios de sistemas con oxígeno o azufre y átomos de metales de transición, pero no con SO_2 .

En 2013, Andrews, Liu y Wang publicaron el estudio mediante espectroscopia de infrarrojo de las reacciones de SO_2 con los metales de transición del grupo V (V, Nb, Ta) obtenidos mediante ablación láser en condiciones de aislamiento matricial [11]. Estos autores detectaron como productos más estables para estas interacciones al complejo SMO_2 ($M = \text{V, Nb, Ta}$) y el complejo $\text{OV}(\eta^2\text{-SO})$ (para niobio y tantalio no se encontraron productos con la fórmula $\text{OM}(\eta^2\text{-SO})$). Cabe mencionar para la asignación de distribución de productos, estos autores llevaron a cabo cálculos químico cuánticos tipo DFT (con los funcionales híbridos B3LYP y PBW91) para apoyar el análisis de las frecuencias de infrarrojo determinadas experimentalmente.

A pesar de la variación de reactividad mostrada por estos metales, hay algo en común, ya que los metales de la segunda y tercera serie de transición favorecen estados de oxidación altos. Por ejemplo, para la interacción con tantalio, se ha propuesto que la participación de los electrones 5d puede favorecer la migración de otro átomo de oxígeno al Ta en $\text{OTa}(\eta^2\text{-SO})$ para formar STaO_2 . Para el vanadio este proceso no está favorecido debido a la menor participación de los electrones en los orbitales 3d.

Tal comportamiento ya ha sido reportado previamente en extensos trabajos que involucran a los metales de transición de los grupos IV (Ti, Zr, Hf) y VI (Cr, Mo, W) y U con SO_2 . Se encontraron los complejos óxido-metálicos $\text{OM}(\eta^2\text{-SO})$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) y los óxidos sulfuro-metálico SMO_2 ($M = \text{Cr, Mo, W, U}$) [12-14]. Dichos estudios también se realizaron mediante ablación láser en condiciones de aislamiento matricial y bajo temperaturas criogénicas usando argón y neón sólido. Tradicionalmente, métodos térmicos han sido empleados para evaporar átomos en metales de transición [15]; sin embargo, la técnica de ablación láser tiene algunas ventajas sobre la evaporación térmica, como una fuente de átomos metálicos (y pequeñas cantidades de cationes y electrones) [16]. Así, la ablación láser ha resultado ser un poderoso método para producir intermediarios

reactivos y radicales para estudios en fase gas incluidos y en investigaciones en aislamiento matricial a bajas temperaturas, como las mencionadas anteriormente.

Por otra parte, el uso de la técnica de aislamiento matricial para el estudio experimental de moléculas inestables ya ha sido descrito por Whittle, Dows y Pimentel [17-18]. La técnica consiste en la dispersión de un material químicamente reactivo en un gran exceso de una sustancia inerte sólida (la matriz) a temperatura lo suficientemente baja para retardar o impedir la difusión de las moléculas activas. La matriz puede ser un sólido cristalino o un vidrio. Las *especies activas* pueden ser moléculas que por razones de alta reactividad son difíciles de preparar o retener para el estudio bajo condiciones más convencionales. El término *especies activas* incluye radicales libres, además de otras moléculas que no son inestables en el sentido usual [19].

El espectro de absorción IR de una sustancia en aislamiento matricial no solo es único para cada compuesto químico, también es una buena fuente de información acerca de los grupos funcionales presentes y de la estructura de las moléculas en cada compuesto.

La espectroscopia IR, particularmente de moléculas en aislamiento matricial, es muy adecuada para distinguir entre compuestos estrechamente relacionados [20]. En la Figura 1.1 se muestra un diagrama esquemático de un aparato para el estudio de interacciones mediante espectroscopia de infrarrojo en condiciones de aislamiento matricial.

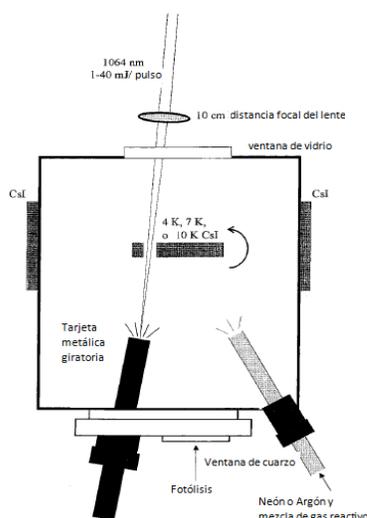
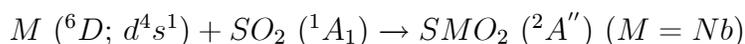
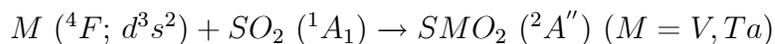


Figura 1.1. Diagrama esquemático del aparato para ablación láser en aislamiento matricial en investigaciones de espectroscopia IR [16].

1.1 Estudio experimental de las interacciones $M + \text{SO}_2$ ($M=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$).

Como ya se mencionó, Andrews y colaboradores estudiaron las reacciones de dióxido de azufre SO_2 con los metales de transición V, Nb, Ta mediante ablación laser en condiciones de aislamiento matricial en argón sólido a 4 K. A continuación se muestran las reacciones investigadas en ese estudio:



Para los metales de transición V, Nb, Ta se encontraron como productos mayoritarios las especies SMO_2 , mientras que para el vanadio también se identificó a la especie $\text{OV}(\eta^2\text{-SO})$ pero no así para los átomos de Nb y Ta.

En la Figura 1.2 se muestran los perfiles de reacción propuestos por estos autores para los estados cuadruplete y doblete de la reacción de V con SO_2 .

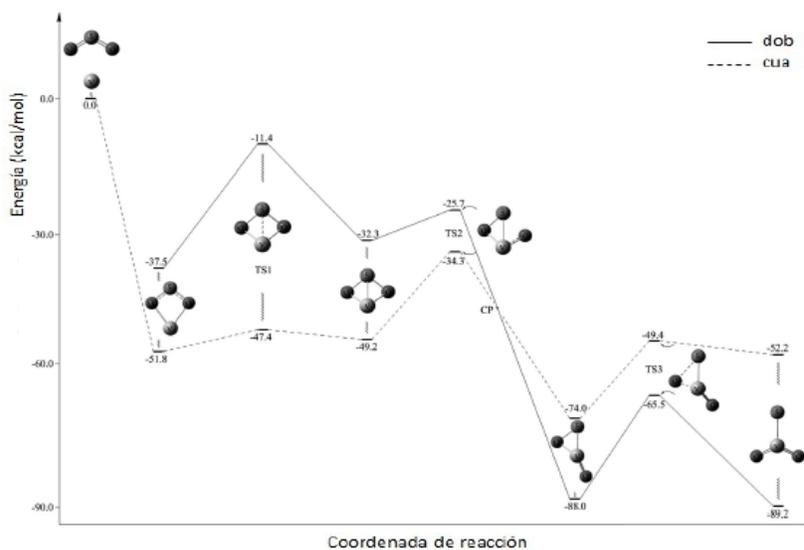


Figura 1.2. Superficie de energía potencial (PES) para la reacción de vanadio con SO_2 [11].

De acuerdo con estos autores, las interacciones correspondientes a niobio y tantalio siguen un patrón semejante. No obstante, en los perfiles de energía potencial para estas interacciones se observa que la barrera de energía que hay que superar para la conversión de $OM(\eta^2-SO)$ para formar el producto SMO_2 ($M=Nb, Ta$) es mucho menor que para el caso de vanadio, lo cual sugiere que para esta última interacción dicha conversión se lleva a cabo más fácilmente (Figura 1.3).

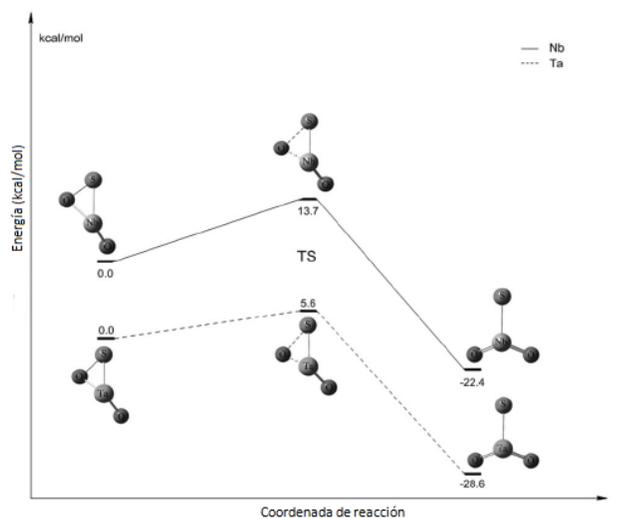


Figura 1.3. Perfil para la conversión de $OM(\eta^2-SO)$ a SMO_2 ($M = Nb, Ta$). [11]

Un aspecto de particular importancia en la Figura 1.2 está en el hecho de que para obtener los productos $OV(\eta^2-SO)$ y SVO_2 con la multiplicidad de espín doblete, asignada experimentalmente, se deben cruzar las curvas de energía potencial pertenecientes al estado electrónico cuadruplete y la correspondiente a un estado doblete. No obstante, la interacción entre estas curvas de diferente multiplicidad podría ocurrir sólo a través de efectos espín-órbita, que no se esperarían fueran importantes en una interacción en la que participa un átomo de la primera serie de transición. Si bien las interacciones espín-órbita podrían ser consideradas para explicar los cambios en la multiplicidad de espín entre reactivos y productos, en interacciones que involucran átomos metálicos de la tercera serie de transición o de mayor número atómico, es poco probable que sean relevantes

en compuestos que involucren metales pertenecientes a la primera y segunda serie de transición.

Para explicar el cambio de multiplicidad de espín que exhiben los productos respecto de los reactivos en reacciones de $\text{Ru}({}^5\text{F}, {}^3\text{F})$ con las moléculas fluoradas $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 2-4$), Torres y colaboradores propusieron un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales [21]. La primera reacción consiste en la abstracción de un átomo de flúor por el metal para formar las especies radicales $\cdot\text{RuF}$ y $\cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ a través del canal de multiplicidad quintuplete de los reactivos en su estado fundamental $\text{Ru}({}^5\text{F}) + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 2-4$). De acuerdo con esa investigación, la segunda reacción consiste en la recombinación de los fragmentos radicales con diferente espín (en el fragmento no metálico) en virtud de que los radicales se encuentran atrapados en la matriz. La recombinación de los radicales puede activar una trayectoria de multiplicidad triplete (además de la trayectoria quintuplete asociada a la trayectoria original de los reactivos) la cual conduce también a la estructura insertada $\text{H}_{4-n}\text{F}_{n-1}\text{C}-\text{Ru}-\text{F}$ y a las especies de alto estado de oxidación: carbenos y carbinos. Así, este esquema explica la distribución de los productos detectados experimentalmente bajo condiciones de aislamiento matricial a bajas temperaturas, así como la multiplicidad de espín asignada a los mismos [22]. Más recientemente, estos autores utilizaron este esquema de dos reacciones secuenciales para describir las reacciones de $\text{Zr}({}^3\text{F})$ con CH_3F y CH_3CN en condiciones criogénicas [23].

1.2 Hipótesis

Se plantea como hipótesis para la presente investigación que un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales puede servir, al igual que en trabajos previos [21, 23], para explicar los productos detectados en condiciones de aislamiento matricial para las interacciones $\text{M} + \text{SO}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) así como la multiplicidad de espín asignada a los mismos, sin considerar interacciones entre estados de diferente multiplicidad.

1.3 Objetivo

Así, en la presente tesis se propone como objetivo general llevar a cabo un estudio teórico de las interacciones mencionadas en el párrafo anterior, con la finalidad de analizar la viabilidad de aplicación del esquema de dos reacciones secuenciales de radicales para explicar la distribución de productos, así como la multiplicidad asignada a los mismos, detectados mediante espectroscopia de infrarrojo para estas interacciones en condiciones de aislamiento matricial [11].

MARCO TEÓRICO

2.1 Química Cuántica

La aplicación de la mecánica cuántica a los problemas de la química constituye la *Química Cuántica*. La importancia de la química cuántica en las últimas décadas se ha incrementado en todas las disciplinas de la química, de hecho se ha convertido en una poderosa herramienta para los químicos ya que es usada para explicar una cantidad importante de resultados experimentales.

Los químicos utilizan la mecánica cuántica, en conjunción con la mecánica estadística, para calcular algunas propiedades termodinámicas de los gases como la entropía y la capacidad calorífica. La mecánica cuántica permite la interpretación de los espectros moleculares; cálculo de longitudes y ángulos de enlace, y momentos dipolares; los químicos orgánicos recurren a la química cuántica para calcular las propiedades de los intermediarios de una reacción para así investigar los mecanismos de las reacciones químicas; los químicos inorgánicos usan la teoría del campo cristalino, un método mecanocuántico aproximado, para predecir y explicar las propiedades de los iones complejos de los metales de transición. Cabe mencionar que los bioquímicos también están comenzando a sacar provecho de los estudios mecanocuánticos mediante los cuales pueden analizar las conformaciones de moléculas biológicas, de enlaces enzima-substrato y de solvatación de moléculas biológicas.

Las propiedades químicas de los átomos y moléculas están determinadas por sus estructuras electrónicas, de manera que es necesario plantearse cuál es la naturaleza del movimiento y la energía de los electrones.

A mediados del siglo XX se comenzaron a desarrollar distintos métodos de cálculos mecanocuánticos, que permiten obtener de manera precisa, información de sistemas simples como átomos y moléculas, hasta sistemas más complejos como macromoléculas, sólidos, etc.

A continuación se presenta una descripción de los aspectos teóricos más importantes relacionados con el presente trabajo.

2.2 La Ecuación de Schrödinger

En mecánica clásica, la ecuación de movimiento de cualquier sistema macroscópico está dada por la segunda ley de Newton; sin embargo, esta ley no se cumple para sistemas microscópicos. En 1925, el físico austriaco Erwin Schrödinger desarrolló una ecuación que describe el movimiento de una o más partículas microscópicas [24]. La ecuación de Schrödinger es la ecuación fundamental de la mecánica cuántica y juega un papel importante en el estudio de sistemas cuánticos.

2.2.1 La Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

En el contexto de la mecánica cuántica se postula que para todo sistema microscópico de N partículas existe una función de onda Ψ que contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Para encontrar el estado futuro de un sistema mecanocuántico conociendo el estado presente necesitamos una ecuación que muestre cómo cambia la función de onda con el tiempo. Para un sistema unidimensional de una partícula se postula que esta ecuación es:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t), \quad \text{donde } \hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (2.2.1)$$

donde m es la masa de la partícula, $V(x, t)$ es la función de energía potencial del sistema.

La ecuación (2.2.1) es conocida como la *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo*. Esta ecuación, en principio, permite calcular la función de onda futura en cualquier instante.

2.2.2 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Supongamos que tenemos un sistema unidimensional de una partícula y el caso especial en el que la función de energía potencial no depende de t pero sí de x . La ecuación de Schrödinger queda

como

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) \quad (2.2.2)$$

Las soluciones de esta ecuación pueden escribirse como el producto de una función del tiempo por una función de x :

$$\Psi(x, t) = \phi(t) \psi(x) \quad (2.2.3)$$

La ecuación (2.2.2) se resuelve por el método de separación de variables. Se puede demostrar que la función $\phi(t)$ tiene la forma

$$\phi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2.2.4)$$

por otro lado la parte espacial de (2.2.2) puede escribirse como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2.2.5)$$

donde E es una constante. La constante E tiene unidades de energía. Se postula que E es la energía total del sistema.

La ecuación (2.2.5) es la denominada *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*.

Así, para los casos en los que la función de energía potencial sea una función únicamente de x , existen funciones de onda de la forma

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi(x) \quad (2.2.6)$$

y estas funciones corresponden a estados de energía constante E .

La función de onda (2.2.6) es compleja, pero la cantidad observable experimentalmente es la densidad de probabilidad $|\Psi(x, t)|^2$

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) \\ &= |\psi(x)|^2 \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

Para los estados de la forma (2.2.6), la densidad de probabilidad viene dada por $|\psi(x)|^2$ y no cambia con el tiempo. Estos estados se denominan *estados estacionarios*. Para los estados de energía constante (estados estacionarios), generalmente se trabaja con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.2.5).

La ecuación de Schrödinger (2.2.5) es, en lo que se conoce en matemáticas, como una ecuación de valores propios. Donde los valores propios de la ecuación corresponden a las energías E , las funciones de onda ψ son las funciones propias de un operador al que se le conoce como *operador hamiltoniano* del sistema el cual se le denota como \hat{H} , y está definido como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (2.2.8)$$

La ecuación de Schrödinger, escrita como una ecuación de valores propios, está representada por

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (2.2.9)$$

La mecánica cuántica postula que si ψ_i es una función propia de \hat{H} con valor propio E_i , es decir, si satisface (2.2.9), entonces una medida de la propiedad H , la energía total del sistema, da con toda seguridad el valor E_i de dicha propiedad.

Para un sistema de una partícula en una dimensión, el postulado de Born establece que $|\Psi(x, t)|^2 dx$ es la probabilidad de encontrar a la partícula entre x y $x + dx$ al tiempo t .

La probabilidad total de encontrar a la partícula en cualquier región del eje x , para estados estacionarios, es

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (2.2.10)$$

Cuando Ψ satisface (2.2.10) se dice que Ψ está normalizada.

2.2.3 Ecuación de Schrödinger tridimensional, independiente del tiempo, para un sistema de varias partículas

El operador hamiltoniano, para un sistema de n partículas en tres dimensiones, se escribe como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{m_i} + V(x_1, \dots, z_n) \quad (2.2.11)$$

donde el operador ∇^2 se le conoce como *operador Laplaciano*. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para un sistema de n partículas, puede escribirse de la siguiente manera:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{m_i} + V(x_1, \dots, z_n) \right] \psi = E\psi \quad (2.2.12)$$

La función de onda ψ es una función de las $3n$ coordenadas de las n partículas,

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (2.2.13)$$

Para un sistema de una partícula en tres dimensiones, la cantidad

$$|\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz \quad (2.2.14)$$

es la probabilidad de encontrar a la partícula en una región infinitesimal del espacio. Ya que la probabilidad de encontrar a la partícula en todo el espacio es 1, la condición de normalización es

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (2.2.15)$$

Para un sistema de n partículas en tres dimensiones, la función ψ debe ser cuadráticamente integrable y estar normalizada, es decir,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n = 1 \quad (2.2.16)$$

La integral (2.2.16), sobre el rango completo de todas las coordenadas del sistema, se denota de una forma más abreviada como,

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (2.2.17)$$

2.3 La Aproximación de Born-Oppenheimer

Todas las propiedades de un sistema de N partículas se calculan a partir de las soluciones obtenidas al resolver la ecuación de Schrödinger en el caso de sistemas moleculares. Debido a las grandes dificultades matemáticas para resolverla, se deben de hacer aproximaciones. Hasta alrededor de 1960, el nivel de aproximación era tal que los cálculos daban sólo información cualitativa pero no cuantitativa sobre las moléculas. A partir de aquel momento, el uso de computadoras ha hecho que los cálculos de funciones de onda moleculares sean lo suficientemente precisos para dar información cuantitativa fiable.

Nuestro principal interés es encontrar una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo para sistemas moleculares¹,

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.3.1)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano para un sistema de núcleos y electrones descritos por vectores de posición R_A y r_i respectivamente, como se muestra en la Figura 2.1.

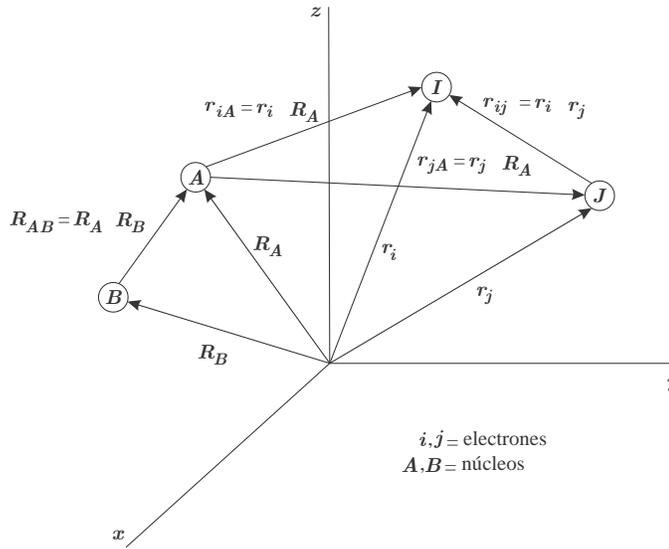


Figura 2.1 Sistema coordinado molecular de dos núcleos y dos electrones.

La distancia entre el i -ésimo electrón y el A-ésimo núcleo es r_{iA} ; la distancia entre el i -ésimo y el j -ésimo electrón es r_{ij} y la distancia entre el A-ésimo núcleo y el B-ésimo núcleo es R_{AB} .

El hamiltoniano para N electrones y M núcleos, en u.a.², es

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3.2)$$

En la ecuación (2.3.2) M_A es la razón que existe entre la masa del núcleo A y la masa de un electrón (por ejemplo, para el átomo de hidrógeno $M_A \approx 1836$) y Z_A es el número atómico del núcleo A. El primer término de (2.3.2) es el operador de energía cinética de los electrones; el segundo término es

¹A partir de este momento se hará uso de la notación de Dirac [25, 26].

²u.a. (unidades atómicas); $\hbar = m_e = e = 1$. La unidad atómica para la energía es el hartree (E_h); 1 hartree = 27,21 eV = 627.509 kcal/mol.

el operador de energía cinética de los núcleos; el tercer término representa la atracción coulombica entre electrones y núcleos; el cuarto término y el quinto representan la repulsión entre los electrones y los núcleos respectivamente. Es importante señalar que en la expresión (2.3.2) si $M = 1$ tenemos el caso de un hamiltoniano atómico polieletrónico.

La ecuación (2.3.1) es extremadamente complicada aún para moléculas pequeñas. En 1927, Max Born y J. Oppenheimer plantearon la consecuencia de separar el movimiento electrónico del movimiento nuclear en la ecuación de Schrödinger simplificando así la descripción teórica del sistema molecular.

La aproximación Born-Oppenheimer se basa en la observación de que debido a que la masa nuclear es mayor que la de los electrones, estos se mueven más rápidamente. Por lo tanto, dentro de la molécula, los electrones pueden moverse y ajustarse casi instantáneamente a las nuevas posiciones nucleares. Debido a que los núcleos son más pesados que los electrones, los núcleos pueden considerarse como cargas puntuales estacionarias al movimiento electrónico.

Con esta aproximación, el segundo término de (2.3.2), que corresponde a la energía cinética nuclear, puede omitirse y el último término, la repulsión entre los núcleos, puede ser considerado constante (para una configuración nuclear dada).

Lo términos sobrantes de la ecuación (2.3.2) conforman un hamiltoniano electrónico \hat{H}_{elec} , el cual describe el movimiento de los N electrones en el campo de M cargas puntuales.

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3.3)$$

La ecuación de Schrödinger para la parte electrónica es:

$$\hat{H}_{elec} \phi_{elec} = E_{elec} \phi_{elec} \quad (2.3.4)$$

cuya función de onda

$$\phi_{elec} = \phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (2.3.5)$$

describe el movimiento de los electrones con dependencia explícita en las coordenadas electrónicas pero dependencia paramétrica en las coordenadas de los núcleos³. La energía electrónica E_{elec} es

³Por dependencia paramétrica queremos decir que, para diferentes arreglos de los núcleos, ψ_{elec} es una función diferente de las coordenadas electrónicas.

función de las coordenadas nucleares consideradas.

$$E_{elec} = E_{elec}(\{R_A\}) \quad (2.3.6)$$

La energía total incluye, además de la energía electrónica, la constante de repulsión nuclear.

$$E_{Tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3.7)$$

Es posible resolver el movimiento nuclear bajo las mismas condiciones que se usaron en el problema electrónico. Como los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos, es una aproximación razonable reemplazar las coordenadas electrónicas de (2.3.2) por sus valores promedio, esto genera un hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos en el campo promedio de los electrones,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nucl} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{Tot}(\{R_A\}) \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

La energía total $E_{Tot}(\{R_A\})$ proporciona un potencial para el movimiento nuclear⁴.

Las soluciones a la ecuación de Schrödinger nuclear

$$\hat{H}_{nucl} \phi_{nucl} = E \phi_{nucl} \quad (2.3.9)$$

son las funciones ϕ_{nucl} .

$$\phi_{nucl} = \phi_{nucl}(\{R_A\}) \quad (2.3.10)$$

las cuales describen la vibración, rotación y traslación de una molécula. La función ϕ_{nucl} es una función que tiene como parámetros las posiciones nucleares. La energía E en (2.3.9) incluye la energía electrónica, rotacional, vibracional y traslacional.

⁴Esta función constituye una superficie de energía potencial (PES) la cual es una función continua de la energía de un sistema molecular en función de las coordenadas nucleares.

Finalmente, la función de onda total bajo la aproximación de Born-Oppenheimer⁵ es:

$$\psi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\})\phi_{nucl}(\{R_A\}) \quad (2.3.11)$$

La aproximación Born-Oppenheimer falla en situaciones en las que existe degeneración en estados electrónicos, ya sea que ésta ocurra en el estado basal o en estados excitados del sistema.

2.4 Método variacional

Este es un método aproximado para tratar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de sistemas, como los átomos y moléculas, que contienen partículas que interactúan entre sí [27]. Consiste en obtener una aproximación a la energía del estado fundamental del sistema, sin resolver la ecuación de Schrödinger.

El teorema de variaciones:

Dado un sistema cuyo operador hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo, y cuyo valor propio de la energía más baja es E_1 , si ϕ es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporte bien⁶ y que satisface las condiciones a la frontera del problema, el teorema variacional establece que:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (2.4.1)$$

Así, el teorema variacional nos permite calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema.

Si ϕ no está normalizada sustituimos ϕ por $N\phi$, donde N es una constante de normalización. Al utilizar la condición de normalización para $N\phi$ y aplicando el teorema variacional se puede llegar a la siguiente expresión:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (2.4.2)$$

⁵Las secciones posteriores en esta tesis consistirán en describir los métodos para resolver únicamente la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger.

⁶Continua, monoevaluada y cuadráticamente integrable.

A la función ϕ se le llama *función variacional de prueba* y a (2.4.2) se denomina *integral variacional*. Utilizando diferentes funciones variacionales de prueba, se elige aquella que proporcione el valor más bajo de la integral (2.4.1). Cuanto más bajo sea el valor de la integral variacional, mejor será la aproximación para E_1 .

Supongamos que la función de prueba $\phi = \psi_1$ es tal que satisface la ecuación $\widehat{H}\psi_1 = E_1\psi_1$, entonces aplicando el teorema variacional a ϕ tenemos,

$$\frac{\int \phi^* \widehat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int \psi_1^* \widehat{H} \psi_1 d\tau}{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau} = \frac{\int \psi_1^* E_1 \psi_1 d\tau}{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau} = \frac{E_1 \int \psi_1^* \psi_1 d\tau}{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau} = E_1$$

el valor de la integral variacional⁷ satisface la igualdad en (2.4.2), pues la función de prueba ϕ resulta ser función propia de \widehat{H} .

En la práctica es usual escoger una función de prueba que contenga uno o más parámetros variacionales α, β, γ , se calcula la energía E usando (2.4.1) la cual estará en función de α, β, γ , y finalmente, se minimiza E con respecto a estos parámetros⁸.

2.4.1 Función variacional lineal

En problemas químicos, las funciones variacionales lineales son más comunes. Una función de este tipo es una combinación lineal de n funciones linealmente independientes ϕ_i . La función variacional lineal se escribe como,

$$\psi = \sum_{i=1}^n a_i \phi_i \quad (2.4.3)$$

las funciones ϕ_i son llamadas *funciones base* y los coeficientes a_i son los parámetros que debemos determinar minimizando la integral variacional mediante,

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} = 0 \quad \forall i, i = 1, 2, \dots, n \quad (2.4.4)$$

⁷La integral variacional se aproxima a E_1 mucho más rápidamente de lo que la función variacional de prueba se aproxima a ψ_1 , y es posible obtener una aproximación muy buena de E_1 usando una función ϕ relativamente mala.

⁸Esta minimización se logra simplemente calculando, $\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{\partial E}{\partial \gamma} = \dots = 0$. Para concluir el método, se sustituye el valor de estos parámetros en la energía E y la función de prueba ϕ

la expresión anterior conduce a un conjunto de n ecuaciones lineales homogéneas simultáneas en las variables $\{a_i\}$:

$$\begin{aligned} a_1(H_{11} - ES_{11}) + a_2(H_{12} - ES_{12}) + \dots + a_n(H_{1n} - ES_{1n}) &= 0 \\ a_1(H_{21} - ES_{21}) + a_2(H_{22} - ES_{22}) + \dots + a_n(H_{2n} - ES_{2n}) &= 0 \\ \dots & \\ a_1(H_{n1} - ES_{n1}) + a_2(H_{n2} - ES_{n2}) + \dots + a_n(H_{nn} - ES_{nn}) &= 0 \end{aligned} \tag{2.4.5}$$

donde

$$H_{jk} = \int \phi_j^* \hat{H} \phi_k d\tau \tag{2.4.6}$$

son los elementos de la matriz hamiltoniana⁹, y a la integral

$$S_{jk} = S_{kj} = \int \phi_j^* \phi_k d\tau \tag{2.4.7}$$

se le conoce como *integral de traslape o solapamiento* y representa el grado de traslape que existe entre dos orbitales atómicos o moleculares descritos por ϕ_j y ϕ_k . Una integral como en (2.4.7) no es necesario que sea igual a δ_{ij} ya que no hay razón para suponer que las funciones ϕ_j y ϕ_k sean mutuamente ortogonales¹⁰.

Al conjunto de ecuaciones (2.4.5) se le denominan *ecuaciones seculares* y cuya solución no trivial ($a_i \neq 0, \forall i$) viene dada por el *determinante secular* de orden n ,

$$\det(H_{jk} - S_{jk}E) = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \tag{2.4.8}$$

⁹Para los elementos de la matriz hamiltoniana se cumple las siguientes igualdades:

$$H_{12} = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_2 d\tau = \int \phi_2^* \hat{H} \phi_1 d\tau = H_{21}^*, \text{ pues } \hat{H} \text{ es hermitiano}$$

¹⁰Las funciones ϕ_i no son necesariamente funciones propias de algún operador.

La delta de Kronecker se define como: $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$

La expansión de (2.4.8) conduce a una ecuación algebraica de grado n en la incógnita E . Las n raíces para E se denotan como E_1, E_2, \dots, E_n . El valor más bajo de E_i corresponderá al mínimo de energía de la función variacional de prueba. Adicionalmente, se tendrán n conjuntos de parámetros variacionales $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ y por lo tanto, un conjunto de n funciones variacionales lineales diferentes $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\}$ ¹¹.

2.5 Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger

El método de perturbaciones es una técnica que permite obtener los valores de energía las funciones de onda de un sistema para el cual la ecuación de Schrödinger no puede resolverse de manera exacta. Este método describe sistemas cuánticos complicados en términos de otros más sencillos. En este esquema se introduce, gradualmente, una *perturbación* o alteración al sistema. Esta perturbación es representada por un *hamiltoniano perturbado*, \hat{H}' . La teoría de perturbaciones da mejores aproximaciones si la perturbación es lo suficientemente pequeña, y si conocemos el hamiltoniano H_0 , la energía E_0 , y la función de onda ψ_0 para un sistema no perturbado.

Supongamos que tenemos un sistema con un hamiltoniano independiente del tiempo \hat{H} y la ecuación

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.5.1)$$

la cual no podemos resolver de manera exacta.

Suponemos también que el hamiltoniano \hat{H} es ligeramente diferente del \hat{H}^0 , el cual sabemos que satisface la ecuación,

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (2.5.2)$$

¹¹Para moléculas, el método variacional lineal puede generar cientos y miles de términos en las funciones variacionales. La manera más eficiente para resolver el determinante secular (2.5.11) es por métodos matriciales. Se puede demostrar que el método variacional lineal es equivalente a resolver una ecuación matricial de valores propios, $\mathbf{HC} = \mathbf{CE}$, diagonalizando la matriz \mathbf{H} .

Al operador \widehat{H}^0 se le conoce como hamiltoniano sin perturbar y \widehat{H} es hamiltoniano perturbado. La diferencia entre los dos hamiltonianos es la perturbación \widehat{H}' ,

$$\widehat{H}' \equiv \widehat{H} - \widehat{H}^0 \quad (2.5.3)$$

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \widehat{H}'$$

La energía $E_n^{(0)}$ y la función de onda $\psi_n^{(0)}$ son la energía sin perturbar y la función de onda sin perturbar, respectivamente, del sistema en el estado n ¹².

El objetivo principal es relacionar las funciones propias y valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones propias y valores propios conocidos del sistema sin perturbar.

Si la perturbación se aplica gradualmente, produciendo un cambio desde el sistema sin perturbar al sistema perturbado, equivale a introducir un parámetro λ en el hamiltoniano, de modo que podemos escribir

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \lambda \widehat{H}' \quad (2.5.4)$$

Cuando $\lambda = 0$, el sistema no es perturbado y cuando $\lambda = 1$ la perturbación es completa.

Si esta teoría se aplica a sistemas con niveles de energía no degenerados¹³ podemos escribir (2.5.1) como

$$(\widehat{H}^0 + \lambda \widehat{H}')\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.5.5)$$

Puesto que el hamiltoniano \widehat{H} depende de λ , tanto ψ_n como E_n dependen también de λ :

$$\psi_n = \psi_n(\lambda, \mathbf{r}) \quad \text{y} \quad E_n = E_n(\lambda, \mathbf{r})$$

\mathbf{r} denota las coordenadas del sistema. La función de onda del sistema perturbado ψ_n y la energía, E_n , se escriben en series de Taylor de potencias de λ :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n|_{\lambda=0} + \left. \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \left. \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

¹²La teoría de perturbaciones, presentada en esta tesis, puede aplicarse a cualquier estado del sistema (estado basal y estados excitados) pero no para estados degenerados.

¹³La teoría de perturbaciones aplicada a sistemas con niveles de energía degenerados no se mencionará y no se considerará a lo largo de esta tesis.

$$\begin{aligned}
E_n &= E_n|_{\lambda=0} + \left. \frac{dE_n}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \left. \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \\
E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots
\end{aligned} \tag{2.5.7}$$

con

$$\psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}, \quad E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}, \quad k = 1, 2, \dots \tag{2.5.8}$$

Llamamos a $\psi_n^{(k)}$ y a $E_n^{(k)}$ *correcciones de orden k* , a la función de onda y a la energía, respectivamente¹⁴.

Al sustituir la expansión de ψ_n en la ecuación (2.5.5) se obtiene

$$(\widehat{H}^0 + \lambda \widehat{H}')(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots) =$$

$$E(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots)(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots) \tag{2.5.9}$$

En la mayoría de los problemas químicos, basta con considerar los términos correspondientes a correcciones a segundo orden.

Al arreglar la ecuación (2.5.9) y factorizando las potencias de λ , tenemos

$$\begin{aligned}
\lambda^0 &\left(\widehat{H}^0 \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \right) + \lambda \left(\widehat{H}^0 \psi_n^{(1)} + \widehat{H}' \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \right) \\
&+ \lambda^2 \left(\widehat{H}^0 \psi_n^{(2)} + \widehat{H}' \psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \right) = 0
\end{aligned} \tag{2.5.10}$$

de (2.5.10) podemos obtener ecuaciones para cada una de las correcciones de orden k .

$$\lambda^0 \implies \widehat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \tag{2.5.11}$$

$$\lambda^1 \implies \left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(1)} = \left(\widehat{H}' + E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(0)} \tag{2.5.12}$$

$$\lambda^2 \implies \left(\widehat{H}^0 - E_n^{(0)} \right) \psi_n^{(2)} = \left(-\widehat{H}' + E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \tag{2.5.13}$$

La expresión (2.5.12) da la *corrección de primer orden* y (2.5.13) da la *corrección de segundo orden* del sistema no perturbado.

¹⁴Cabe esperar que, para una perturbación pequeña, sea suficiente con tomar los primeros términos de estas series para obtener una buena aproximación a la energía y a la función de onda exactas.

2.5.1 Corrección a primer orden a la energía y a la función de onda

La corrección a primer orden a la energía se obtiene multiplicando, la expresión (2.5.12), por ψ_n^{0*} e integrando. Simplificando obtenemos que la corrección de primer orden a la energía es:

$$E_n^{(1)} = \frac{\int \psi_n^{0*} \widehat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau}{\int \psi_n^{0*} \psi_n^{(0)} d\tau} = \int \psi_n^{0*} \widehat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (2.5.14)$$

La expresión anterior dice que la corrección a primer orden a la energía se obtiene promediando la perturbación, \widehat{H}' , sobre las correspondientes funciones de onda sin perturbar $\psi_n^{(0)}$.

Haciendo $\lambda = 1$ tenemos que la energía, del sistema en el estado n , a primer orden es:

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{0*} \widehat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (2.5.15)$$

Para determinar la corrección a primer orden a la función de onda ψ_n , se expresa $\psi_n^{(1)}$ como combinación lineal de un conjunto de funciones propias bien comportadas de \widehat{H}^0 .

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_{mn} \psi_m^{(0)} \quad (2.5.16)$$

Al sustituir dicha expresión en (2.5.12) y multiplicarla por otra función propia $\psi_l^{(0)}$ e integrando, obtendremos

$$\int \psi_l^{(0)} \widehat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau + E_n^{(1)} \int \psi_l^{(0)} \psi_n^{(0)} d\tau - \sum_m a_{mn} \left(\int \psi_l^{(0)} \widehat{H}^0 \psi_m^{(0)} d\tau + E_n^{(0)} \int \psi_l^{(0)} \psi_m^{(0)} d\tau \right) = 0 \quad (2.5.17)$$

Usando (2.5.2) y el hecho de que las funciones, $\psi_l^{(0)}$, $\psi_m^{(0)}$, $\psi_n^{(0)}$ son ortonormales, la ecuación (2.5.17), con $m = l$, se reduce a

$$\int \psi_l^{(0)} \widehat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau + a_{ln} \left(E_l^{(0)} - E_n^{(0)} \right) = 0 \quad (2.5.18)$$

y por lo tanto el coeficiente a_{mn} es:

$$a_{mn} = a_{ln} = \frac{\int \psi_m^{(0)} \widehat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.5.19)$$

$$H'_{mn} = \int \psi_m^{(0)} \widehat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

Finalmente la corrección a primer orden a la función de onda es:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_{mn} \psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \left(\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right) \psi_m^{(0)} \quad (2.5.20)$$

La expresión (2.5.20) dice que la corrección de primer para la función de onda $\psi_n^{(1)}$ puede ser determinada a partir de las funciones propias $(\psi_n^{(0)}, \psi_m^{(0)})$ y valores propios $(E_n^{(0)}, E_m^{(0)})$ del sistema no perturbado.

Dado que el nivel $E_n^{(0)}$ no está degenerado, entonces $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$, y podemos dividir por $(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})$ para obtener, para $\lambda = 1$, la función de onda ψ_n corregida a primer orden está dada por

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \left(\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right) \psi_m^{(0)} \quad (2.5.21)$$

2.5.2 Corrección a segundo orden a la energía y a la función de onda

El procedimiento para hallar la corrección de segundo orden a la energía no se desarrollará en esta tesis¹⁵; sin embargo, bajo un procedimiento similar para el caso de la corrección de primer orden, podemos obtener dicha expresión al multiplicar ahora a (2.5.13) por $\psi_n^{(0)}$ e integrando. Este procedimiento dará:

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^{(0)} \widehat{H}' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (2.5.22)$$

Sustituyendo (2.5.20) en (2.5.22), y al realizar algunas simplificaciones algebraicas en las expresiones resultantes, tendremos que

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left(\int \psi_m^{(0)} \widehat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \right) \left(\int \psi_n^{(0)} \widehat{H}' \psi_m^{(0)} d\tau \right)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn} H'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.5.23)$$

Si $\lambda = 1$ la expresión de la energía E_n , con corrección a segundo orden, es:

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{0*} \widehat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn} H'_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.5.24)$$

¹⁵Para una revisión más detallada del desarrollo para la obtención de las correcciones a segundo orden de la energía y la función de onda en la teoría de perturbaciones consultar la referencia [28].

La corrección a segundo orden de la función de onda es complicada de obtener, por lo que el desarrollo se omitirá en esta tesis. No obstante, sólo escribiremos dicha expresión de $\psi_n^{(2)}$, la cual es:

$$\begin{aligned}\psi_n^{(2)} &= \sum_m c_{mn}^{(2)} \psi_m^{(0)} \\ \psi_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \left[\sum_{k \neq n} \frac{H'_{mk} H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H'_{nn} H'_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right] \psi_m^{(0)}\end{aligned}\quad (2.5.25)$$

Si $\lambda = 1$, entonces la función de onda ψ_n , con corrección a segundo orden es:

$$\begin{aligned}\psi_n &\approx \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \left(\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right) \psi_m^{(0)} + \\ &\quad \sum_{m \neq n} \left[\sum_{k \neq n} \frac{H'_{mk} H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H'_{nn} H'_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right] \psi_m^{(0)}\end{aligned}\quad (2.5.26)$$

Las expresiones anteriores muestran el efecto que produce la perturbación sobre la función de onda $\psi_n^{(0)}$, tal efecto consiste en mezclar las contribuciones de otros estados, por ejemplo los estados $\psi_m^{(0)}$ con $m \neq n$. Las contribuciones más importantes a la función de onda perturbada provienen de los estados con energías más próximas a la del estado n .

2.6 Espín electrónico y determinantes de Slater

2.6.1 Espín electrónico

En 1925, Wolfgang Pauli postuló que un electrón puede existir en dos diferentes estados. Pauli introdujo un cuarto número cuántico ahora llamado el número cuántico de *espín* m_s , el cual está restringido a los valores: $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Es interesante saber que Pauli no dio ninguna interpretación para este número cuántico.

Finalmente, en 1925 dos físicos alemanes, George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit, propusieron que los dos estados intrínsecos de un electrón podían ser asociados con dos momentos angulares, o espín. Ellos asumieron que el electrón gira alrededor de su propio eje, llamaron a esto “momento angular de espín” o simplemente “espín”. Su valor (S) podría estar dado por una expresión análoga a la que tiene el momento angular cuántico L ,

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (2.6.1)$$

donde s es el número cuántico de espín, el cual puede tener los valores $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

No existe un modelo fácilmente visualizable que pueda explicar el origen del espín electrónico, la imagen de un electrón que gira alrededor de un eje no es una realidad física pues el espín del electrón no tiene análogo en mecánica clásica.

En 1928, Dirac desarrolló la mecánica cuántica relativista del electrón, y en su tratamiento, el espín del electrón aparece de forma natural. En la mecánica cuántica no relativista, el espín del electrón debe introducirse como una hipótesis adicional.

Al número cuántico s se le denomina *espín* de la partícula. Las partículas que presentan un valor semi-entero del número s se les denomina fermiones, en este grupo se encuentran los electrones ($s = \frac{1}{2}$), mientras que los bosones presentan un valor de s entero, (los piones tienen $s = 0$, y los fotones $s = 1$).

Los funciones propias de espín se denotan mediante $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, donde ω es la variable de espín. La variable de espín ω suele omitirse al escribir las funciones de espín, y en la presente tesis se escribirá únicamente cuando sea necesario especificarla. Las funciones α y β satisfacen las ecuaciones de valores propios en las que intervienen los operadores \hat{S}^2 y \hat{S}_z , en analogía con \hat{L}^2 y \hat{L}_z tenemos

$$\hat{S}^2\alpha(\omega) = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha(\omega), \quad \hat{S}^2\beta(\omega) = \frac{3}{4}\hbar^2\beta(\omega) \quad (2.6.2)$$

$$\hat{S}_z\beta(\omega) = -\frac{1}{2}\hbar\beta(\omega), \quad \hat{S}_z\alpha(\omega) = +\frac{1}{2}\hbar\alpha(\omega) \quad (2.6.3)$$

y estos dos operadores satisfacen

$$\left[\hat{S}^2, \hat{S}_z \right] = 0$$

El operador correspondiente al cuadrado del módulo del momento angular total de espín de una partícula es \hat{S}^2 , y \hat{S}_z es el operador de la componente en z del momento angular de espín. Los operadores \hat{S}^2 y \hat{S}_z no tienen expresiones explícitas en términos de ω . Los términos espín hacia arriba (\uparrow) y espín hacia abajo (\downarrow) se refieren comúnmente a las funciones de espín $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$ respectivamente¹⁶.

2.6.2 El principio de Pauli

En mecánica clásica, la identidad de las partículas no tiene consecuencias especiales; sin embargo, la función de onda de un sistema cuántico, de partículas idénticas interactuantes, no debe distinguir unas partículas de otras¹⁷.

Por lo tanto, se debe imponer una restricción adicional a la función de onda debida al requerimiento de indistinguibilidad entre partículas idénticas. La función de estado de un sistema de n partículas idénticas debe ser simétrica o bien antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas (de posición y de espín) de cualesquiera par de electrones. La evidencia experimental muestra que para los electrones sólo se da en caso antisimétrico.

Tenemos un postulado de la mecánica cuántica que establece que la función de onda de un sistema de electrones debe ser *antisimétrica*.

Para un sistema de fermiones¹⁸, el requisito de antisimetría significa que, intercambiando las coordenadas de cualesquiera par de electrones, la función de onda cambie de signo:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = -\psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \quad (2.6.4)$$

Este importante postulado se conoce como *Principio de exclusión o antisimetría de Pauli*.

¹⁶La función de onda que especifica el estado de un electrón depende no solamente de las coordenadas x , y , z , sino también del estado del espín del electrón. En buena aproximación, el hamiltoniano para un sistema de electrones no contiene las variables de espín.

¹⁷Si las partículas idénticas están muy separadas entre sí, de forma que sus funciones de onda no se solapan, podemos considerarlas como distinguibles.

¹⁸Las partículas que requieren funciones de onda antisimétricas, como los electrones, se llaman *fermiones*, mientras que las partículas que requieren funciones de onda simétricas, como los piones, se llaman *bosones*.

Las 4 coordenadas de la partícula i ; tres coordenadas espaciales y una coordenada de espín, las cuales están denotadas, colectivamente, por $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$.

Si dos electrones, 1 y 2, tienen las mismas coordenadas, es decir, $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$, entonces tenemos que,

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) &= -\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \\ 2\psi &= 0 \\ \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) &= 0\end{aligned}\tag{2.6.5}$$

Por lo tanto, dos electrones con el mismo espín tienen probabilidad nula de encontrarse en el mismo punto del espacio tridimensional. El principio de antisimetría de Pauli obliga a los electrones con el mismo espín a permanecer separados uno del otro, a esto se le denomina una *repulsión de Pauli* entre electrones.

2.6.3 Funciones de onda antisimetrizadas

En la *aproximación orbital*, se asigna una función de onda a cada partícula del sistema. Para tener en cuenta el espín electrónico, debemos de multiplicar una función espacial por una función propia de espín. Por ejemplo, considerando las funciones propias de espín posibles para dos electrones, tenemos las siguientes combinaciones:

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \beta(1)\beta(2), \quad \alpha(1)\beta(2), \quad \alpha(2)\beta(1)\tag{2.6.6}$$

Para generar una función de espín con la simetría deseada se puede utilizar, en lugar de $\alpha(1)\beta(2)$ y $\beta(1)\alpha(2)$, una combinación lineal de éstas funciones de espín,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\tag{2.6.7}$$

Aplicando el *operador de intercambio* \widehat{P}_{12} ¹⁹ a la función de espín (2.6.7) para los electrones 1 y 2, tenemos

$$\widehat{P}_{12} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = [\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)] = -[\beta(2)\alpha(1) - \alpha(2)\beta(1)]\tag{2.6.8}$$

¹⁹El operador \widehat{P}_{ij} es llamado *operador de intercambio*, su función es la de cambiar las coordenadas de cualesquiera dos electrones i y j .

que es igual a la función original multiplicada por (-1) . Por lo tanto, la expresión (2.6.7) representa a una función de espín antisimétrica.

Para generar funciones completamente antisimétricas, en algunos casos, basta con multiplicar una función espacial simétrica por una función de espín antisimétrica o multiplicar una función espacial antisimétrica por una función de espín simétrica.

Por ejemplo, para el caso de un sistema de dos electrones, como el átomo de helio en su estado fundamental, tenemos la siguiente función espacial antisimétrica

$$\frac{1}{2}1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (2.6.9)$$

La función de onda (2.6.9) es la función completa para el átomo de helio en su estado fundamental. La función de onda completa que representa el estado de un electrón no sólo debe dar la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier lugar del espacio, también debe dar la probabilidad de que esté en un estado de espín α o β . Para describir correctamente el estado de un electrón se usan funciones llamadas *espín-orbitales* $\chi(\mathbf{x}_i)$. Un espín-orbital $\chi(\mathbf{x}_i)$ es el producto de una función espacial monoeléctronica, $\psi(\mathbf{r}_i)$, por una función de espín α o β ,

$$\chi(\mathbf{x}_i) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega) \\ o \\ \psi(\mathbf{r}_i)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.6.10)$$

Si los orbitales espaciales son ortonormales, los espines orbitales también lo son

$$\int \chi_i(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (2.6.11)$$

Del requerimiento de antisimetría, y el uso de espín-orbitales para describir a los electrones, podemos anunciar lo siguiente: *dos electrones no pueden ocupar el mismo espín-orbital*. Otra forma de expresar esto es decir que *dos electrones en un átomo o molécula no pueden tener los mismos valores para todos sus números cuánticos (espaciales y de espín)*.

2.6.4 Determinantes de Slater

John C. Slater señaló en 1929 que una función de onda que satisface la condición de antisimetría para un átomo polielectronico o una molécula se puede escribir en términos de un determinante,

a este determinante se le denomina *determinante de Slater* [29].

Hay formas simples de escribir funciones de onda antisimétricas con este tipo de determinantes, por ejemplo, para un sistema de N electrones, el determinante de Slater es:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.6.12)$$

El factor $(1/\sqrt{N!})$ que precede al determinante es el factor de normalización. Todos los elementos de una columna en un determinante de Slater se refieren al mismo espín-orbital, mientras que los elementos de la misma fila se refieren al mismo electrón.

El determinante de Slater tiene N electrones ocupando N espín-orbitales $(\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k)$, sin especificar qué electrón está en qué orbital. Si dos electrones están ocupando el mismo espín-orbital esto corresponde a tener dos columnas iguales en el determinante, lo cual hace que el determinante valga cero. Si se intercambian dos columnas cualesquiera del determinante éste cambia de signo (principio de antisimetría).

Un determinante de Slater introduce efectos de intercambio, efectos que surgen al pedir que $|\Psi|^2$ sea invariante ante el intercambio de coordenadas (espaciales y de espín) de cualesquiera dos electrones²⁰. Un determinante de Slater incorpora *correlación de intercambio*, lo cual significa que el movimiento de dos electrones con espines paralelos está correlacionado. Hasta este momento el movimiento de dos electrones con espines opuestos permanece no correlacionado.

²⁰Esto es

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)|^2$$

2.7 Método de Campo Autoconsistente de Hartree-Fock

Como ya se mencionó en la sección 2.6.3 mediante la *aproximación orbital* se describe a cada uno de los electrones en un átomo o molécula mediante orbitales individuales, los cuales dependen de las coordenadas de posición y espín de un sólo electrón [30]. Esta aproximación permite expresar las configuraciones electrónicas asociadas a los diferentes estados del sistema como productos de funciones monoeléctricas.

Para resolver la ecuación de Schrödinger para el estado basal y los diferentes estados excitados de un sistema polielectrónico es necesario recurrir a métodos numéricos aproximados [31].

En particular en el método de campo autoconsistente SCF²¹ se considera, para los diferentes estados electrónicos, una función de onda antisimétrica obtenida como el determinante de Slater asociado a la configuración correspondiente. La parte espacial de los espín-orbitales, usados para escribir el determinante de Slater, pueden ser orbitales tipo hidrogenoides modificados; sin embargo, esto no es una restricción ya que podemos usar otro tipo de funciones como lo son: los *orbitales tipo Slater* (STO) o las funciones de tipo gaussianas (GTO), ver *Apéndice B*.

El método de Hartree-Fock permite calcular los mejores orbitales de un electrón $\chi_k(\mathbf{x}_i)$, usando el método variacional, y las correspondientes energías orbitales ε_i .

$$\delta E = \delta \left[\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau \right] = 0 \quad (2.7.1)$$

bajo la restricción de que el conjunto de espín-orbitales que minimizan (2.7.1), $\{\chi_k\}$, sean mutuamente ortonormales

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.7.2)$$

La antisimetría de Ψ introduce un nuevo operador llamado *el operador de Fock* \hat{F} , en lugar de \hat{H} , para incluir la repulsión interelectrónica así como el *intercambio*. El operador de Fock está

²¹ *Self-Consistent Field*, por sus siglas en inglés.

definido, para el i -ésimo electrón, como

$$\widehat{F}(\mathbf{x}_i) = \widehat{H}^{core}(\mathbf{x}_i) + \sum_{j=1}^K \left[2\widehat{J}_j(\mathbf{x}_i) - \widehat{K}_j(\mathbf{x}_i) \right] \quad (2.7.3)$$

donde j es cualquier espín-orbital y K es el número de espín-orbitales disponibles para N electrones. El operador $\widehat{H}^{core}(\mathbf{x}_i)$ se define como

$$\widehat{H}^{core}(i) = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z}{r_i} \quad (2.7.4)$$

y es la suma del operador de energía cinética del electrón i y el operador de energía potencial de atracción entre el electrón i y los M núcleos. Los operadores \widehat{J} y \widehat{K} son el *operador de Coulomb* y el *operador de intercambio* respectivamente. Para cualquier par de electrones 1 y 2 estos operadores están definidos como

$$\widehat{J}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.7.5)$$

$$\widehat{K}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (2.7.6)$$

El operador $\widehat{J}_j(1)$ representa la energía potencial promedio en \mathbf{x}_1 debida a un electrón que se encuentre descrito por el espín-orbital χ_i ; el operador $\widehat{K}_j(1)$ no tiene una interpretación clásica, pero debe su existencia a la naturaleza antisimétrica de la función de onda y a la correlación de intercambio que tiene en cuenta la dependencia en los movimientos de electrones con espines paralelos.

Las energías asociadas a estos operadores se expresan de la siguiente manera:

$$H_i^{core} = \left\langle \chi_i(1) \left| \widehat{H}^{core}(1) \right| \chi_i(1) \right\rangle \quad (2.7.7)$$

$$J_{ij} = \left\langle \chi_i(1) \left| \widehat{J}_j(1) \right| \chi_i(1) \right\rangle = \left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1)\chi_j(2) \right\rangle \quad (2.7.8)$$

$$K_{ij} = \left\langle \chi_i(1) \left| \widehat{K}_j(1) \right| \chi_i(1) \right\rangle = \left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(1)\chi_i(2) \right\rangle \quad (2.7.9)$$

La ecuación integro-diferencial que debe satisfacer cada orbital molecular, y que cumple con la condición de minimizar la integral variacional (2.7.1), se le conoce como *ecuación de Hartree-Fock*²²

$$\widehat{F}(i)\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad (2.7.10)$$

donde ε_i es la energía del orbital χ_i .

La expresión (2.7.10) representa un conjunto de N ecuaciones acopladas. Estas ecuaciones deben resolverse numéricamente por el método SCF ya que debemos conocer \widehat{J} y \widehat{K} para escribir explícitamente \widehat{F} , pero \widehat{J} y \widehat{K} involucran las ecuaciones (2.7.5) y (2.7.6), y cada uno de los espín-orbitales de $\{\chi_k\}$ son funciones propias de \widehat{F} , es decir, para conocer $\{\chi_k\}$ se debe conocer \widehat{F} y para conocer \widehat{F} se necesita a $\{\chi_k\}$.

Para comenzar el *método SCF de Hartree-Fock* se asume un conjunto inicial de orbitales χ_i para calcular un conjunto inicial de operadores de Fock; usando estos operadores se resuelve (2.7.10) para encontrar un conjunto nuevo de orbitales mejorados. Este procedimiento cíclico continúa hasta que los orbitales sean consistentes. Se utilizan estos orbitales finales, llamados *orbitales de Hartree-Fock*, para calcular las *energías orbitales*, las cuales representan los valores esperados de \widehat{F} . Para el orbital χ_i tendríamos

$$\varepsilon_i = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i)\widehat{F}(\mathbf{x}_i)\chi_i(\mathbf{x}_i)d\mathbf{x}_i = H_i^{core} + \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.7.11)$$

La energía H_i^{core} , ecuación (2.7.7), representa la energía orbital de un electrón en ausencia de todos los otros electrones, también llamada *energía de core*, mientras que el segundo término es la suma de las energías de coulomb y de intercambio, las cuales involucran todos los electrones, ecuaciones (2.7.8) y (2.7.9). El factor 2 en la energía de coulomb ocurre debido a que el electrón en χ_i experimenta repulsión por cada uno de los dos electrones en χ_j . El término de energía de intercambio ocurre una vez debido a que un electrón en χ_i interactúa con un electrón con el mismo espín en χ_j ²³.

²²Un desarrollo más completo para la obtención de las ecuaciones de Hartree-Fock ver el apéndice de la referencia [32].

²³La suma sobre $2J_{ij} - K_{ij}$ en (2.7.11) incluye el caso en que $j = i$, para el cual $J_{ii} = K_{ii}$, esto conduce a que $2J_{ij} - K_{ij} = J_{ii}$, es decir, el caso en el que existe autointeracción..

Para una configuración de capa cerrada la energía de Hartree-Fock es

$$E_{HF} = \left\langle \Psi_{HF} \left| \widehat{H}_{el} \right| \Psi_{HF} \right\rangle = 2 \sum_{i=1}^N H_i^{core} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.7.12)$$

donde \widehat{H}_{el} es el hamiltoniano molecular electrónico dado por (2.3.3). Además a (2.7.12) se le ha sumado el término de energía potencial de repulsión nuclear, V_{NN} , el cual está descrito por el quinto término de (2.3.2) y que se ha considerado como constante, para una configuración nuclear dada, según la aproximación de Born-Oppenheimer²⁴.

Si se despeja H_{ii}^{core} de (2.7.11) y se sustituye en (2.7.12) tenemos

$$E_{HF} = 2 \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.7.13)$$

Si todos los orbitales están doblemente ocupados la suma de las energías orbitales de todos los electrones es $2 \sum_i \varepsilon_i$ (ya que hay dos electrones por cada orbital molecular ocupado), pero ésta incluye una cantidad extra de energía de repulsión e intercambio, las cuales han sido contadas doblemente en el método SCF-HF. No obstante, en (2.7.13) se muestra que estas contribuciones extra a la energía total fueron consideradas y por lo tanto se han restado.

El procedimiento de Hartree-Fock para moléculas puede aplicarse también para el caso de átomos. Las únicas diferencias radican en que ahora las funciones χ_j representan orbitales atómicos, y el segundo término de (2.3.3) se cambia por una suma simple $\sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i}$, mientras que el segundo término de (2.7.4) se transforma en $\frac{Z}{r_i}$. La energía de Hartree-Fock atómica es similar que la expresión en (2.7.13) excepto por no presentar el término V_{NN} correspondiente a la energía de repulsión internuclear (pues no hay más de un núcleo).

2.7.1 Ecuaciones de Roothaan

En 1951, Roothaan [33] propuso la expansión de la parte espacial de los espín-orbitales χ_i en las funciones de onda SCF, como una combinación lineal de un conjunto de K funciones de base de

²⁴La deducción que da lugar a la expresión en (2.7.12) no se hará en esta tesis, se recomienda al lector revisar cualquier libro de química cuántica.

un electrón $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) \mid \mu = 1, 2, \dots, K\}$ como,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.7.14)$$

Para representar correctamente los orbitales moleculares, ψ_i , las funciones de base ϕ_μ deben formar un conjunto completo $\{\phi_\mu\}$. Desafortunadamente, por razones computacionales, el conjunto $\{\phi_\mu\}$ debe estar restringido a un conjunto finito de K funciones de base.

Para usar la expresión (2.7.14) debemos de convertir la ecuación (2.7.10), que está en términos de los espines-orbitales, en una equivalente pero para orbitales espaciales. Para esto, podemos multiplicar (2.7.10) por una función de espín, digamos $\alpha^*(\omega)$ e integramos la expresión resultante respecto a la variable de espín ω_i

$$\int \alpha^*(\omega_i) \widehat{F}(\mathbf{x}_i) \psi_j(\mathbf{r}_i) \alpha(\omega_i) d\omega_i = \int \alpha^*(\omega_i) \varepsilon_i \psi_j(\mathbf{r}_i) \alpha(\omega_i) d\omega_i \quad (2.7.15)$$

para el caso de espín α se ha sustituido $\chi_j(\mathbf{x}_i)$ de (2.7.10) por $\psi_j(\mathbf{r}_i) \alpha(\omega_i)$.

El operador de Fock que dependía de los espín-orbitales, descrito por (2.7.3), se ha convertido en uno que depende únicamente de las coordenadas espaciales

$$\widehat{F}(\mathbf{r}_i) = \int \alpha^*(\omega_i) \widehat{F}(\mathbf{x}_i) \alpha(\omega_i) d\omega_i \quad (2.7.16)$$

Con la expresión (2.7.16) podemos escribir la ecuación de Hartree-Fock espacial como

$$\widehat{F}(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_j(\mathbf{r}_i) \quad (2.7.17)$$

La sustitución de (2.7.14) en las ecuaciones de Hartree-Fock (2.7.17) da

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} \widehat{F} \phi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.7.18)$$

Al multiplicar la expresión anterior por ϕ_{μ}^* e integrando da como resultado:

$$\sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} (F_{r\mu} - \varepsilon_i S_{r\mu}) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, K \quad (2.7.19)$$

donde $F_{r\mu}$ y $S_{r\mu}$ son los elementos de la matriz de Fock y de traslape respectivamente. Estos elementos de matriz están definidos como

$$F_{r\mu} \equiv \left\langle \phi_r \left| \widehat{F} \right| \phi_{\mu} \right\rangle, \quad S_{r\mu} \equiv \langle \phi_r | \phi_{\mu} \rangle \quad (2.7.20)$$

Las ecuaciones (2.7.19) forman una serie de K ecuaciones homogéneas lineales simultáneas en las K incógnitas $c_{\mu i}$, $\mu = 1, 2, \dots, K$ que describen a los orbitales moleculares ψ_i . Para una solución no trivial, debemos tener

$$\det(F_{r\mu} - \varepsilon_i S_{r\mu}) = 0 \quad (2.7.21)$$

El determinante (2.7.21) tiene como soluciones las energías orbitales, ε_i . Al conjunto de ecuaciones dadas por (2.7.19) se les conoce como *las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan*, y éstas deben resolverse mediante un proceso iterativo, ya que las integrales $F_{r\mu}$ dependen de los orbitales ψ_i (a través de la dependencia de \hat{F} con ψ_i), que a su vez dependen de los coeficientes $c_{\mu i}$, que son las incógnitas.

Comenzamos eligiendo para los OM ocupados expresiones como combinaciones lineales de las funciones de base, tal como (2.7.14). Esta serie inicial de OM se emplea para calcular el operador de Fock \hat{F} . Se calculan los elementos de matriz (2.7.20), y se resuelve la ecuación secular (2.7.21) para dar un conjunto inicial de energías ε_i . Estas energías se usan para resolver (2.7.19) y obtener un conjunto mejorado de coeficientes, dando un conjunto de OM mejorado, que se emplea, entonces, para calcular un \hat{F} óptimo, y así sucesivamente. Se continúa hasta que, de un ciclo al siguiente, no se obtenga una mejora en los coeficientes y las energías de los OM.

La forma más eficiente para resolver las ecuaciones de Roothaan es emplear métodos del álgebra matricial.

La expresión (2.7.19) puede escribirse de forma matricial como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.7.22)$$

donde \mathbf{F} y \mathbf{S} son las matrices de Fock y de solapamiento respectivamente, \mathbf{C} es la matriz de los coeficientes que relaciona los OM ψ_i con las funciones de base ortonormales ϕ_μ por medio de (2.7.14), y $\boldsymbol{\varepsilon}$ es la matriz diagonal para las energías orbitales ε_i .

Al usar un conjunto de base finito de K funciones espaciales $\{\phi_\mu\}$ conduce a un conjunto de $2K$ espín-orbitales (K con espín α y K con espín β). Esto conduce a un conjunto de N espín-orbitales ocupados $\{\chi_a\}$ y a un conjunto complementario de $2K - N$ espín-orbitales no ocupados o *virtuales* $\{\chi_r\}$. El determinante de Slater formado a partir del conjunto $\{\chi_a\}$ es la mejor función de onda,

variacionalmente, del estado fundamental del sistema, $|\Psi_0\rangle$.

Sin embargo, cabe mencionar que mientras más grande y completa sea el conjunto de funciones de base a utilizar en un cálculo HF, $\{\phi_\mu\}$, más bajo será el valor esperado para la energía dada por (2.7.12). No obstante, la mejora en la función de onda y en la energía no es lineal con el número de funciones de base, llega un momento en que dicha mejora deja de ser perceptible aunque se use un número muy grande de funciones de base, así la energía Hartree-Fock alcanzará un límite llamado *límite Hartree-Fock*, E_{HF}° .

2.8 Correlación Electrónica

Al sustituir el término de repulsión interelectrónica, $\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$, de una forma promedio, las funciones de onda SCF de Hartree-Fock no tienen en cuenta las interacciones instantáneas entre los electrones, debemos considerar dichas interacciones, ya que como los electrones se repelen entre sí, tienden a alejarse unos de otros. Se dice, por tanto, que los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí, de modo que hablamos de *correlación electrónica*. Es necesario introducir esta correlación en la función de onda del sistema. Por ejemplo, las funciones de Hartree-Fock incluye alguna correlación de los movimientos de los electrones con el mismo espín debido a que existe poca probabilidad de encontrar electrones con el mismo espín en la misma región del espacio, a esto se le llama *correlación de intercambio*.

La energía que proviene de la correlación electrónica hace que la energía de HF no corresponda a la energía exacta, no relativista, del sistema. Lowdin definió la energía de correlación E_{corr} como la diferencia entre la energía no relativista exacta E_{no-rel} , y la energía límite de Hartree-Fock para un conjunto de base dado [34].

$$E_{corr} = E_{no-rel} - E_{HF}^\circ \quad (2.8.1)$$

En 1964, Sinanoglu dividió la energía de correlación en dinámica y no-dinámica [35-36]. No obstante, la separación de la correlación electrónica en dinámica y no-dinámica no es muy precisa pero es de gran valor práctico. La correlación dinámica esta relacionada con los movimientos

instantáneos de los electrones individuales, y que el método de HF sobreestima al tratar estas interacciones electrostáticas en manera promedio en sus funciones de onda HF. Por lo tanto a la correlación dinámica se le considera como un efecto de corto alcance. La correlación no-dinámica (también llamada *correlación estática*) tiene su origen en el hecho de que el método de Hartree-Fock es inherentemente monodeterminantal (el método HF usa un sólo determinante para describir al sistema), esto resulta ser inadecuado para describir situaciones en las que existen diferentes estados que se encuentran degenerados o que tienen energías muy próximas entre sí.

Para estimar la energía de correlación se han desarrollado métodos que incluyen, en mayor o menor medida, estos tipos de correlación. A estos métodos se les denomina *métodos post-Hartree-Fock*. Por ejemplo, efectos de correlación estática pueden ser tratados usando funciones de onda multiconfiguracionales, mientras que existen otros métodos como: Interacción de Configuraciones (CI), Teoría de Perturbaciones (PT), Cúmulos Acoplados (CC), estos últimos dos métodos son los más adecuados para tratar la correlación dinámica. A continuación se mencionan los aspectos más generales de algunos de estos métodos: CI²⁵, los métodos multiconfiguracionales MCSCF y CASSCF, y Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (PTMP).

2.8.1 Interacción de Configuraciones (CI)

Un método mecanocuántico ampliamente usado para estimar el valor de la energía de correlación de un sistema es el método de *Interacción de Configuraciones (CI)*. Si bien este método es conceptualmente el más fácil, no obstante, no lo es computacionalmente.

En las décadas de 1950 y 1960, el método CI fue la primera fuente de resultados correlacionados, los cuales mostraron ser esenciales para entender algunos fenómenos importantes de los átomos y las moléculas [37]. Por ejemplo, las disociaciones moleculares. Una de las grandes fortalezas del método CI es su generalidad; el formalismo aplica a estados excitados, para sistemas de capa abierta, y para sistemas que se encuentran lejos de sus geometrías de equilibrio.

En la mayoría de los casos no es posible expresar la función de onda exacta del sistema como un único determinante de Slater. La base del método de interacción de configuraciones es desarrollar

²⁵Es el único método, post-Hartree-Fock, de tipo variacional.

la función de onda de un sistema dado como una combinación lineal de un gran número de determinantes de Slater²⁶.

En el método CI la función de onda se escribe como,

$$|\Phi\rangle = \sum_{j=1}^{N_{\text{dim}}} c_j |\Psi_j\rangle \quad (2.8.2)$$

donde c_j y Ψ_j son los coeficientes y funciones de expansión respectivamente.

La idea de construir la función de onda $|\Phi\rangle$ como una combinación lineal viene del hecho de que cualquier función de onda para el estado basal y estados excitados, de un sistema de N electrones, puede escribirse exactamente como una combinación lineal de todos los posibles determinantes de Slater formados a partir de un conjunto completo de espín-orbitales $\{\chi_i\}$.

Con este método, la aproximación para la energía está dada por el teorema variacional (2.4.1). Además, utilizamos el método variacional para optimizar los coeficientes de expansión c_j , de la misma forma que se optimizan los coeficientes de los orbitales moleculares en un método LCAO, y que minimizan la energía CI. La idea básica del método CI consiste en diagonalizar el hamiltoniano de N -electrones en una base de N funciones electrónicas (determinantes de Slater).

La condición de minimización de la energía, $\partial E/\partial c_i = 0$, conduce a una ecuación matricial para los coeficientes de la expansión (2.8.2) y para las energías.

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{E}\mathbf{c} \quad (2.8.3)$$

En la mayoría de los casos la ecuación (2.8.3) se resuelve simultáneamente para los coeficientes y para la energía. La solución de $\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$ proporciona todos los estados del sistema (dentro de la dimensión de la expansión); el estado fundamental, los estados excitados, así como sus energías. En principio, el método CI provee una solución exacta del problema de muchos electrones; sin embargo, esto resulta posible sólo para moléculas relativamente pequeñas, aun usando un conjunto finito de bases, usualmente se debe de truncar la función de prueba.

²⁶Se puede ver que en el caso del estado excitado del átomo de Helio, singulete, y en general para cualquier singulete de capa abierta, para el cual necesariamente debemos emplear una combinación lineal de al menos dos determinantes de Slater [38].

2.8.1.1 Determinantes excitados

El procedimiento HF produce un conjunto de $2K$ espín-orbitales $\{\chi_i \mid i = 1, 2, \dots, 2K\}$ con energías orbitales $\{\varepsilon_k\}$. Como se mencionó, la función de onda HF corresponde al determinante de Slater formado por los espín-orbitales ocupados de más baja energía $\{\chi_a\}$. No obstante, a partir de N electrones y $2K$ espín-orbitales uno puede construir más de un determinante de Slater. El número de diferentes determinantes que pueden formarse a partir de N electrones y $2K$ espín-orbitales está dado por el coeficiente binomial

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K - N)!} \quad (2.8.4)$$

El determinante de Slater que corresponde al estado fundamental del sistema es sólo uno de los muchos determinantes que se pueden formar a partir de los $2K$ espín-orbitales y N electrones. Los determinantes restantes pueden ser escogidos para representar los estados excitados del sistema o pueden ser usados en una combinación lineal junto con $|\Psi_0\rangle$ para una descripción más precisa del estado fundamental. Una manera conveniente de describir estos otros determinantes es por como ellos difieren de un estado de referencia. Esta referencia normalmente es el estado fundamental HF del sistema.

Por ejemplo, un determinante *simplemente excitado* es uno en el que un electrón, inicialmente en un espín-orbital ocupado, χ_a , del estado fundamental HF, ha sido promocionado a un espín-orbital virtual χ_r , a esta nueva configuración se le denota como

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_r\chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (2.8.5)$$

Un determinante *doblemente excitado* es uno en el cual los electrones han sido excitados de χ_a y χ_b a los espín-orbitales χ_r y χ_s igualmente, como en el caso de la excitación doble, esta configuración se denota como

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_r\chi_s \cdots \chi_N\rangle \quad (2.8.6)$$

Todos los $\binom{2K}{N}$ determinantes pueden ser clasificados como estado basal y estados simplemente excitados doblemente, triplemente, etc. Cada uno de estos estados recibe el nombre de configuración electrónica. Estas configuraciones están representadas por un determinante de Slater o

*Función de Configuración de Estado, CSF*²⁷.

Así, la función de onda exacta para el estado fundamental y estados excitados, para un sistema de N -electrones descrita por (2.8.2), puede escribirse en términos de todos estos determinantes (conjunto base) donde $|\Psi_0\rangle$ es el estado de referencia, es decir la función de onda HF para el estado fundamental del sistema²⁸.

$$\begin{aligned}
 |\Phi\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \underbrace{\sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle}_{\text{excitaciones simples}} + \underbrace{\sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle}_{\text{excitaciones dobles}} + \underbrace{\sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle}_{\text{excitaciones triples}} + \dots
 \end{aligned} \tag{2.8.7}$$

Conf. de ref. excitaciones simples excitaciones dobles excitaciones triples

El conjunto determinantes de N -electrones $\{|\Psi_j\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$ no es un conjunto completo para la expansión de (2.8.2) porque hemos utilizado un conjunto finito de $2K$ espín-orbitales para construir cada uno estos determinantes; sin embargo, diagonalizando la matriz \mathbf{H} de la expresión (2.8.3) podemos obtener soluciones que son exactas dentro del subespacio generado por el conjunto de expansión $\{|\Psi_j\rangle\}$. Al procedimiento que tiene en cuenta todas las excitaciones posibles del sistema usando todos los determinantes en $\{|\Psi_j\rangle\}$, se le conoce como *full CI* (*CI completo*).

La función $\Phi_{full-CI}$ da la solución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica (no relativista) en la base considerada. La diferencia entre la energía exacta ε_0 , obtenida por el método full CI, y la energía en el límite HF, E_0 , es la energía de correlación, definida por la expresión (2.8.1).

El procedimiento mencionado, en la práctica, no puede ser implementado debido a que uno no puede lidiar con un conjunto de base muy grande. Incluso para moléculas relativamente pequeñas y teniendo un conjunto de base mínima, el número de determinantes que deben incluirse en un full CI es extremadamente grande. En la práctica, uno debe de truncar la expansión full CI y usar sólo una fracción pequeña de los $\binom{2K}{N}$ determinantes posibles. El ejemplo más frecuente, de un

²⁷Configuration State Function (por sus siglas en inglés).

²⁸Existen métodos que permiten aplicar una CI no a una única configuración de referencia sino a un conjunto de configuraciones de referencia seleccionadas de tal manera que representen correctamente el proceso químico de interés. Este tipo de procedimiento se conoce con el nombre de CI multirreferencial (MRCI).

método CI truncado, es aquel que incluye únicamente excitaciones simples y dobles (CISD)²⁹. En tal caso, simplemente tenemos

$$|\Phi_{CISD}\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (2.8.8)$$

Sin embargo, cuando se trunca el desarrollo en la expresión (2.8.7) esto conduce a un error que en química cuántica se le conoce *consistencia de tamaño*. Por ejemplo, en el caso de un método CISD, la energía de un sistema de N subsistemas idénticos no es igual a la suma de las N energías CISD de cada uno de los subsistemas³⁰. El método CI por lo tanto no es consistente en el tamaño. Esta propiedad de consistencia de tamaño es de particular importancia para obtener un comportamiento correcto en curvas de disociación. Los cálculos a nivel *full CI* son consistentes en tamaño.

La convergencia de un cálculo CI generalmente es lenta, por lo que la cantidad de energía de correlación que se recupera con los tratamientos más simples es pequeña.

2.8.2 Métodos Multiconfiguracionales

Los métodos multiconfiguracionales implican la optimización simultánea de los orbitales moleculares dentro de las CSF's consideradas en un desarrollo del tipo CI, así como la optimización del desarrollo CI. El caso más conocido de los métodos multiconfiguracionales es llamado SCF multiconfiguracional o MCSCF³¹.

²⁹El método CI que sólo considera las excitaciones simples (CIS), por sí misma, no mejora la energía del estado fundamental del sistema (Teorema de Brillouin), pero puede servir para el cálculo de estados excitados. El método de interacción de configuraciones más utilizado es el que incluye excitaciones simples y dobles (CISD).

³⁰En particular, la energía de correlación calculada usando CISD para un sistema de N monómeros tiene la siguiente relación:

$$E_{corr}^{total}(CISD) = \sqrt{N} E_{corr}^{monómero}(CISD)$$

en lugar de tener una relación lineal que debería tener si el cálculo fuera consistente con el tamaño.

³¹Multiconfiguration Self-Consistent Field (por sus siglas en inglés).

2.8.2.1 Método MCSCF

Dado que los orbitales canónicos de Hartree-Fock, en general, no son la mejor opción de orbitales para ser usados en cálculos CI, es posible considerar una función de onda multideterminantal que contenga un número relativamente pequeño de configuraciones, CSF's³². Además, se deben variar los orbitales en las CSF's con el fin de minimizar la energía, esta es la idea central del método MCSCF.

La función de onda MCSCF es una expansión truncada CI

$$|\Phi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad (2.8.9)$$

en la cual, tanto los coeficientes de la expansión (c_I) y los orbitales ortonormales contenidos en $|\Psi_I\rangle$ son optimizados. En este método se seleccionan ciertas “*configuraciones electrónicas*” formadas con base en una configuración de referencia [39].

Para ejemplificar el método MCSCF consideremos el estado fundamental de la molécula H_2 . La función de onda MCSCF más simple para H_2 contiene dos determinantes de capa cerrada;

$|\Psi_A\rangle = |\psi_A(1)\alpha(1)\psi_A(2)\beta(2)\rangle$ y $|\Psi_B\rangle = |\psi_B(1)\alpha(1)\psi_B(2)\beta(2)\rangle$ que representa una configuración doblemente excitada en la que los dos electrones están en el mismo orbital espacial ψ_B pero que, a diferencia de ψ_A , ψ_B es un orbital de mayor energía. La función de onda MCSCF consiste, por lo tanto, en una combinación lineal de dichas configuraciones de capa cerrada,

$$\Phi_{MCSCF} = c_A |\Psi_A\rangle + c_B |\Psi_B\rangle \quad (2.8.10)$$

Los orbitales ortonormales ψ_A y ψ_B pueden ser expandidos en una base de orbitales atómicos como,

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = A, B \quad (2.8.11)$$

La energía MCSCF se obtiene minimizando $\langle \Phi_{MCSCF} | \hat{H} | \Phi_{MCSCF} \rangle$, sujeto a las restricciones

$$\langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1 \quad \langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0 \quad (2.8.12)$$

³²Para un sistema de capa cerrada, si sólo un determinante se incluye en la expansión (2.8.9), los métodos MCSCF y Hartree-Fock son idénticos.

y

$$c_A^2 + c_B^2 = 1 \quad (2.8.13)$$

para determinar los coeficientes de expansión CI óptimos (c_A y c_B) variacionalmente; la forma óptima de los orbitales ψ_A y ψ_B se logra optimizando los coeficientes de expansión ($c_{\mu i}$, $i = A, B$) en lugar de dejarlos fijos a sus valores HF como lo hace CI.

Los orbitales óptimos MCSCF pueden ser encontrados mediante un proceso iterativo, algo similar al proceso iterativo usado para encontrar las funciones de onda SCF. Si los orbitales de las CSF's se optimizan uno puede tener buenos resultados aun incluyendo relativamente pocas CSF's. Debido a que los orbitales también varían de un cálculo a otro, la cantidad de cálculos requeridos en el procedimiento MCSCF suele ser grande [40].

La metodología multiconfiguracional presenta una flexibilidad elevada en el cálculo de sistemas con más de un estado electrónico importante y es, en estos casos, una manera adecuada para describir el rompimiento de enlaces químicos y disociaciones. Para llegar a la convergencia, de la función de onda MCSCF y de la energía, es crucial realizar una selección adecuada de las configuraciones de la expansión multideterminantal. Además, es importante la inspección cuidadosa de la función de onda que resulte del cálculo para asegurar que se describe el estado electrónico que se desea.

No obstante, se han desarrollado técnicas más eficientes para tratar la mayoría de los problemas, o hacer posibles mejoras, del método CI. Por ejemplo, uno puede escoger sólo los orbitales que están involucrados en los fenómenos químicos de interés y entonces hacer una expansión *full CI* de este espacio orbital pequeño. Este procedimiento es la esencia del método multiconfiguracional CASSCF.

2.8.2.2 Método CASSCF

El tipo de método MCSCF más utilizado es el método de Espacio Activo Completo en un Campo Autoconsistente, CASSCF³³ propuesto por Roos y colaboradores [41]. En el cual se realiza un cálculo SCF de *espacio activo completo*, llamado así por elegir los determinantes de manera que se incluyan todas las excitaciones posibles dentro de un subespacio del número total de orbitales.

³³Complete Active Space Self-Consistent Field (por sus siglas en inglés).

Dentro de esta aproximación, dividimos nuestro espacio orbital en tres subespacios: orbitales activos, orbitales inactivos y orbitales virtuales. Los *orbitales inactivos* están doblemente ocupados en todas las CSF's. Los *orbitales activos*, los cuales no tienen restricciones en su ocupación; y los *orbitales virtuales*, desocupados en todas las configuraciones. La elección de los orbitales activos debe estar basada en nuestro conocimiento acerca del sistema y del proceso químico que estamos estudiando, así como de la precisión que busquemos [42]. Una elección razonable es tomar como orbitales activos aquellos orbitales moleculares que derivan de los orbitales de valencia de los átomos que forman la molécula.

Una vez que hemos elegido el espacio activo, la función de onda contendrá todas las posibles funciones de configuración manteniendo los orbitales inactivos totalmente ocupados, y distribuyendo los electrones restantes en los orbitales activos en todas las maneras posibles que sean consistentes con la simetría de espín (y la espacial) considerada. Esto genera un conjunto de CSF's que se utiliza para expandir la función de onda

$$\Phi_{CASSCF} = \sum_{\nu} C_{\nu} | \Psi_{\nu} \rangle \quad (2.8.14)$$

donde $| \Psi_{\nu} \rangle$ son las CSF's. La expansión en (2.8.14) corresponde a un cálculo *full CI* en el espacio activo completo.

Entonces se lleva a cabo un cálculo MCSCF para encontrar los coeficientes óptimos $c_{\mu i}$ (los coeficientes de los orbitales) y C_i (los coeficientes de la expansión multideterminantal).

La función de onda CASSCF puede construirse para cualquier tipo de estructura electrónica capa abierta o cerrada, estado basal o excitados, especies neutras o iónicas, etc.

Con las modernas técnicas computacionales, se pueden calcular funciones de onda MCSCF muy grandes. Para moléculas grandes, el uso de todos los orbitales de valencia como activos da lugar a demasiados CSF como para manejarlos, y por eso en muchos casos se debe limitar el número de orbitales activos. El tamaño máximo de orbitales activos, en la mayoría de los softwares, es alrededor de 15 para el caso donde el número de orbitales y electrones son iguales.

Para el modelado realista de los sistemas químicos, la correlación electrónica usualmente es importante. Para el estado basal de los sistemas, DFT no es muy demandante computacionalmente

y puede dar resultados muy precisos en muchos casos; sin embargo, para moléculas que incluyen metales de transición y actínidos usualmente se requiere de un tratamiento multiconfiguracional. El método CASSCF da una mejor descripción del estado basal y estados excitados, la formación y ruptura del enlaces, y estados de transición.

La principal desventaja de los cálculos multiconfiguracionales es que la elección del espacio activo reviste una importancia crucial, y depende tanto de la molécula y el fenómeno que se esté estudiando pues cada problema químico posee sus propios problemas. Cuando el espacio activo no incluye toda la física relevante para el fenómeno en estudio, los resultados que se obtienen pueden ser engañosos, y no existe un método sistemático para detectarlos, además los métodos MCSCF incluyen sólo una pequeña parte de la correlación dinámica [43]. Una de las extensiones del método CASSCF es CASPT2 (Espacio Activo Completo Teoría de perturbaciones a segundo orden) el cual añade correlación dinámica carente en cálculos CASCF.

2.8.3 Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset (MP)

Los químicos cuánticos han desarrollado otros métodos para incluir la correlación electrónica, en especial para aquellos sistemas donde la correlación dinámica suele ser importante. Uno de ellos, de hecho uno de los más populares, junto con DFT, es el método de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT).

La teoría de perturbaciones MP tienen como propósito, considerar tales interacciones tomando como punto de partida los resultados obtenidos mediante la aproximación Hartree-Fock o los resultados en métodos multiconfiguracionales [44].

En 1934, C. Møller y M. S. Plesset propusieron un tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en la que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock; esta forma de teoría de perturbaciones de muchos cuerpos se llama teoría de perturbaciones de Møller-Plesset. Las aplicaciones moleculares reales de la teoría MP no comenzaron hasta el año de 1975 con el trabajo de Pople, Bartlett y colaboradores [45, 46].

2.8.3.1 Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset a segundo orden (MP2)

La teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a segundo orden en el esquema de Møller-Plesset, MP2, es una aproximación que incluye correlación dinámica. Esta metodología es conveniente en los procesos en los cuales no hay cambios importantes de simetría de espín y en donde la correlación estática no suele ser importante. El método de teoría de perturbaciones de Møller y Plesset constituye un caso particular de la teoría de perturbaciones de L. Rayleigh y E. Schrödinger [47–48], ver sec 2.5.

El hamiltoniano sin perturbar MP se toma como la suma de los operadores de Fock de un electrón $\hat{f}(i)$

$$\widehat{H}^0 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{f}(i) \quad (2.8.15)$$

La función de onda HF del estado fundamental, $|\Psi_0\rangle$ es un determinante de Slater de espín-orbitales, y cuando se desarrolla, es la suma de $N!$ términos, donde cada término incluye una permutación diferente de los electrones en los espín-orbitales. Como cada término del desarrollo de $|\Psi_0\rangle$ es una función propia del operador \widehat{H}^0 MP. Ya que $|\Psi_0\rangle$ es una combinación lineal de estos $n!$ términos, $|\Psi_0\rangle$ es una función propia de \widehat{H}^0 tal que

$$\widehat{H}^0 |\Psi_0\rangle = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right) |\Psi_0\rangle \quad (2.8.16)$$

La función de onda HF es una de las funciones propias de orden cero del hamiltoniano \widehat{H}^0 .

La teoría de perturbaciones MP escribe el Hamiltoniano \widehat{H} como la suma del Hamiltoniano no perturbado, \widehat{H}^0 y una perturbación \widehat{H}' .

La perturbación \widehat{H}' es la diferencia entre las verdaderas repulsiones interelectrónicas y el potencial interelectrónico de HF (el cual es un potencial promedio) v^{HF} ,

$$\widehat{H}' = \widehat{H} - \widehat{H}^0 = \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (2.8.17)$$

donde

$$\sum_i v^{HF}(i) = \sum_{ij} J_{ij} - K_{ij} \quad (2.8.18)$$

La energía de orden cero es simplemente la suma de las energías orbitales HF de un electrón

$$E_0^0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (2.8.19)$$

esto ignora las repulsiones interelectrónicas excepto por negarse a permitir más de dos electrones en el mismo espacio. La corrección a la energía a primer orden corresponde a la energía de orden cero pero corrigiéndola con las integrales de Coulomb las integrales de intercambio, J y K respectivamente. Por lo tanto, la energía corregida a primer orden corresponde a la energía de HF.

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (2.8.20)$$

Para mejorar la energía de HF, se pueden calcular las correcciones de órdenes superiores $E^{(2)}$, $E^{(3)}$, etc. Los cálculos de MP se designan MP2, MP3, MP4, de acuerdo a si la corrección de la energía incluida es $E^{(2)}$, $E^{(3)}$, $E^{(4)}$. Los cálculos MP2 pueden ser mucho más rápidos que los de CI, y tienen la ventaja de que son consistentes respecto al tamaño del sistema, es decir, escala correctamente con el número de electrones, lo cual quiere decir que es particularmente útil para estudiar la energía de correlación en complejos moleculares respecto a sus componentes [49].

Las expresiones para las correcciones a la energía MP incluyen las integrales sobre los orbitales moleculares (incluyendo los orbitales virtuales). La evaluación de estas integrales, y la sustitución en las fórmulas más adecuadas, dan las energías $E^{(2)}$, $E^{(3)}$, etc. Es muy común, en este método, que se haga la corrección de la energía sólo hasta segundo orden. La expresión para energía de correlación a nivel MP2 (en contribuciones orbitales) [50] es:

$$E_{corr}^{MP2} = E_{HF} + E_0^2 = \sum_{i,j,a,b} \frac{2(ia | jb) - (ib | ja)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} (ia | jb) \quad (2.8.21)$$

El término E_{HF} incluye repulsiones internucleares, mientras que la corrección perturbativa E_0^2 es un término puramente electrónico. La corrección E_0^2 es un suma de términos cada uno de los cuales modela la promoción de pares de electrones, también llamadas excitaciones dobles, de orbitales ocupados a orbitales virtuales.

La esencia del método MP2 consiste en manejar la correlación electrónica, en cada término de corrección, al promover a los electrones de orbitales ocupados a orbitales virtuales, dando a los

electrones, en cierto sentido, más libertad de movimiento, y por lo tanto, les sea más fácil evitarse el uno al otro; la disminución en las repulsiones interelectrónicas resulta en una menor energía electrónica. Usualmente, el método MP2 se emplea para realizar optimizaciones de geometría³⁴.

2.8.4 Teoría de Perturbaciones Multirreferencial (PTMR)

La teoría de perturbaciones de Moller-Plesset monorreferencial es bien conocida por ser una manera eficiente, y consistente en tamaño, para tratar la correlación electrónica. Para el cálculo de superficies de energía potencial o estados excitados bajos (o estados excitados engañosos), usar un único determinante resulta ser una descripción inadecuada de orden cero. Algunos otros problemas podrían surgir cuando los orbitales HOMO y LUMO, en la función de onda de referencia, se vuelven cercanamente degenerados. Por lo tanto, para tener en cuenta estos fuertes efectos de correlación no-dinámica, varios enfoques se han investigado para desarrollar una generalización de la teoría de perturbaciones MP, que sea multirreferencial, donde el espacio de referencia contiene todas las configuraciones necesarias para una descripción de orden cero apropiada [51-52].

La teoría de perturbaciones multirreferencial (PTMR) no fue muy popular hasta que recientes métodos denominados ‘primero diagonaliza-después perturba’ fueron implementados eficientemente. En esta propuesta, el hamiltoniano total, en el espacio de referencia, se diagonaliza para obtener la función de onda de orden cero. Esta función de onda multiconfiguracional de referencia es después corregida usando teoría de perturbaciones. Aunque el método PTMR es muy eficiente a orden bajos, al igual que en la aproximación monorreferencial, hay discusión acerca de la consistencia de tamaño del método.

El espacio interactuante de la función de referencia multiconfiguracional de orden cero se expande exactamente por el espacio de configuraciones contraídas internamente (ICCs), obtenidas por aplicar operadores de excitación espín-acoplado de dos electrones a la función de onda de referencia como un todo.

³⁴El cálculo de propiedades como geometrías y energías relativas tienden a ser mejores (más cercanas a las verdaderas) cuando se hacen con métodos correlacionados.

La función de onda, en la teoría multirreferencial, se escribe como

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle \quad (2.8.22)$$

con normalización intermedia

$$\langle\Psi^{(0)}|\Psi^{(0)}\rangle = 1, \quad \langle\Psi^{(0)}|\Psi^{(1)}\rangle = 0 \quad (2.8.23)$$

La función de onda de referencia de orden cero se expresa como una combinación lineal de CSFs $|\Psi_R\rangle$.

$$|\Psi^{(0)}\rangle = \sum_R a_R |\Psi_R\rangle \quad (2.8.24)$$

las cuales son construidas a partir de un conjunto de orbitales ortonormalizados. Usualmente los orbitales son optimizados junto con los coeficientes de expansión a_R en un cálculo MCSCF anterior. Los orbitales pueden ser divididos en subespacios de acuerdo a sus ocupaciones en $|\Psi^{(0)}\rangle$; orbitales inactivos, activos y externos.

Resulta natural expandir la función de onda de primer orden en términos de ICCs³⁵.

La función de onda de primer orden $|\Psi^{(1)}\rangle$ se representa como una combinación lineal de configuraciones obtenidas al excitar uno o dos electrones de orbitales inactivos o activos a orbitales activos (vacíos) o externos. Las configuraciones pueden partirse en internas $|I\rangle$, simples $|S^a\rangle$, y dobles $|P^{ab}\rangle$; con cero, uno, o dos electrones en el subespacio exterior, respectivamente. Además, se subdivide el espacio de configuración de acuerdo al número de orbitales inactivos (capa cerrada) los cuales se indican por los subíndices 0, 1 o 2. Por lo tanto, existen 9 clases de configuraciones

$$\begin{aligned} |I\rangle &\in \{I_0, I_1, I_2\} \\ |S^a\rangle &\in \{S_0^a, S_1^a, S_2^a\} \\ |P^{ab}\rangle &\in \{P_0^{ab}, P_1^{ab}, P_2^{ab}\} \end{aligned} \quad (2.8.25)$$

Como las configuraciones de referencia, las configuraciones internas I_0 forman un subconjunto del espacio CAS.

³⁵Otros métodos perturbativos multirreferenciales a segundo orden fueron desarrollados por Murphy y Messmer, Hirao, Kozłowski y Davidson. En estos métodos no utilizan las ICCs.

La forma explícita de la función $|\Psi^{(1)}\rangle$ es complicada, no obstante, es importante escribirla aunque no se hará una descripción detallada de la misma

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{I_0} C_{I_0} |I_0\rangle + \sum_{I_1} C_{I_1} |I_1\rangle + \sum_{ij} \sum_{t \geq u} \sum_{p=\pm 1} C_{ij}^{tup} |\Psi_{ij}^{tup}\rangle \quad (2.8.26)$$

$$+ \sum_a \left\{ \sum_{S_0} c_a^{S_0} |S_0^a\rangle + \sum_{itu} [C_{at}^{iu} |\Psi_{iu}^{at}\rangle + C_{at}^{ui} |\Psi_{ui}^{at}\rangle] + \sum_{ijt} C_{at}^{ij} |\Psi_{ij}^{at}\rangle \right\} + \sum_{ab} \sum_{m \geq n} \sum_{p=\pm 1} C_{ab}^{mnp} |\Psi_{mnp}^{ab}\rangle$$

donde i, j se refieren a capas cerradas, t, u , a orbitales activos, m, n , a orbitales ocupados y activos, por último a, b , se refieren a orbitales externos. Además, $p = 1$ y $p = -1$ corresponden al acomplamiento singlete y triplete de los electrones externos, respectivamente. Los coeficientes se pueden considerar como matrices o vectores, donde los subíndices denotan elementos de matriz y los superíndices diferentes matrices.

Una dificultad general del método MRMP es la elección del hamiltoniano de orden cero. Este hamiltoniano es menos sencillo que el de MPPT debido a que en el caso multirreferencial no hay un operador de Fock monoeléctrico que sea diagonal en la base orbital, por lo tanto, el hamiltoniano de orden cero generalmente no es diagonalizable, y un conjunto de ecuaciones lineales deben resolverse para determinar la función de onda de primer orden.

Una teoría de perturbaciones multirreferencial a segundo orden permite el uso de funciones de onda de referencia con grandes espacios activos y la selección de una configuración arbitraria. La configuración base se clasifica de acuerdo al número de electrones en los orbitales externos y en el subespacio de orbitales inactivos.

Cualquier tipo de teoría de perturbaciones; sin embargo, tiene la desventaja de no ser un método variacional, por lo cual no convergen monótonamente hacia la energía real del sistema, sino que puede estar por encima o por debajo de la misma. Además, la convergencia de un cálculo MP puede variar mucho de un sistema a otro, incluso en casos en que los sistemas estén íntimamente relacionados, por ejemplo isómeros.

METODOLOGÍA

Para las diferentes reacciones investigadas se realizaron cálculos químico cuánticos para determinar los intermediarios y estados de transición asociados a las trayectorias correspondientes con los estados electrónicos que emergen del estado basal de los reactivos, y que pueden vincularse a los productos propuestos o detectados experimentalmente en condiciones de aislamiento matricial; el intermediario rómbico VSO_2 , el complejo $OV(\eta^2-SO)$ y el óxido sulfuro metálico SVO_2 [11]. Para las interacciones de niobio y tantalio se investigaron también intermediarios y productos que pudieran estar vinculados al primer estado excitado, cuádruplete y doblete, respectivamente, de los reactivos. Para la obtención de estos perfiles de reacción se consideró como punto de partida la información experimental y teórica publicada para estas interacciones por Andrews y colaboradores [11].

Todos los estados estacionarios detectados fueron caracterizados como mínimos de energía o estructuras de transición mediante análisis de frecuencias a nivel DFT-Def2-TZVP. Estos cálculos se realizaron utilizando el funcional B3LYP.

Asimismo, se llevaron a cabo cálculos de energía de punto simple a nivel MRMP2 en todos los puntos estacionarios localizados.

Adicionalmente, para cada una de las interacciones investigadas se obtuvo la curva de energía potencial correspondiente a la recombinación de los radicales libres para formar el complejo metálico $OM(\eta^2-SO)$ ($M = V, Nb, Ta$) a través del canal con la misma multiplicidad que la asignada experimentalmente de los productos (Ver sección de discusión de resultados). Estas curvas se obtuvieron a partir de cálculos de optimización parcial de geometría a nivel MRMP2, mediante la aproximación secuencial y perpendicular del fragmento radical $\cdot MO$ al radical $S-O$ para obtener la especie $OM(\eta^2-SO)$.

Adicionalmente, para la trayectoria que va del intermediario $OM(\eta^2-SO)$ al producto final SMO_2 se hizo un barrido, mediante optimizaciones restringidas, del ángulo O-M-S, de la especie $OM(\eta^2-$

SO), desde el valor del ángulo inicial hasta un ángulo no mayor de 180° con pasos de 10° (inclusive hasta de 2°). El máximo detectado para la curva obtenida se reoptimizó y se caracterizó como estado de transición al mismo nivel B3LYP/Def2-TZVP. Se reoptimizó y caracterizó el mínimo de la curva resultante, SMO_2 . Finalmente se corrió, con ese TS (estado de transición), el IRC hacía los mínimos: $\text{OM}(\eta^2\text{-SO})$ y SMO_2 , para verificar conectividad. Es importante aclarar que después se llevaron a cabo cálculos de punto simple a nivel MRMP2 para los intermediarios mencionados y el estado de transición correspondiente.

Para la realización de los cálculos CASSCF-MRMP2 se utilizaron para los átomos oxígeno, azufre y vanadio las bases gaussianas Def2-TZVP que incluyen todos los electrones, publicadas por F. Weigend y R. Ahlrichs [54]. Para los átomos de niobio y tantalio (segunda y tercera serie de transición, respectivamente) se emplearon las bases optimizadas por los mismos autores en conjunción con los pseudopotenciales propuestos por Dolg et al. [55] los cuales toman en cuenta para los átomos de Niobio y Tantalio, 28 y 60 electrones del core, respectivamente¹.

La búsqueda de estados estacionarios se llevó a cabo utilizando espacios activos de alrededor de 200 CSF's (funciones de configuración de estado). Con la finalidad de incluir de la mejor manera posible, dentro de las limitaciones computacionales, la energética correspondiente a los diferentes perfiles de reacción investigados, los cálculos de energía de punto simple descritos anteriormente se realizaron utilizando espacios activos de alrededor de 700 CSF's. La elección del espacio activo en todos los cálculos dependió del número de electrones disponibles en cada átomo de transición, así como de la multiplicidad del intermediario.

¹Para la definición de pseudopotenciales, ver *apéndice B*

Como ejemplo, se presenta a continuación un esquema del espacio activo de uno de los intermediarios presentados en esta tesis, el producto SVO_2 doblete.

7 electrones	}	—	3 orbitales externos
		—	
		—	
7 electrones	}	↑	4 orbitales activos
		↑ ↓	
		↑ ↓	
		↑ ↓	
48 electrones	}	↑ ↓	24 Orbitales inactivos
		.	
		.	
		↑ ↓	
		↑ ↓	
		↑ ↓	
		↑ ↓	
No. electrones totales		No total de orbitales	
en la molécula $SVO_2 = 55$		activos = 7	

Figura 3.1 Espacio activo para el intermediario SVO_2 doblete

Tabla 3.1 Contribuciones dominantes al espacio activo para el estado electrónico doblete de SVO_2 en la Figura 3.1

Coeficiente	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	↓	—	—
0.683	$d_{x^2}(V)$	$d_{yz}(V) + p_z(S)$	$p_x(S)$	$p_x(S)$	$d_{z^2}(V)$	$d_{x^2-y^2}(V)$	$(s + d_{z^2} + d_{x^2-y^2})(V)$
V = Vanadio, S = Azufre							

Todos los cálculos se realizaron utilizando los programas GAUSSIAN09 [56] y GAMESS [57], así como la interfaz gráfica GaussView.

RESULTADOS

A continuación se exponen y discuten brevemente los resultados obtenidos para las reacciones del dióxido de azufre, SO_2 , con átomos de los metales de transición vanadio, niobio y tantalio. En los perfiles de reacción obtenidos y discutidos para cada una de estas interacciones los valores de energía son relativos a la energía correspondiente al estado basal de los reactivos.

4.1. Resultados y discusión para la reacción de V con SO₂

Reacción:



De acuerdo con el perfil de reacción mostrado en la Figura 4.1, en una primera etapa los reactivos, V y SO₂ en su estado basal, podrían formar el intermediario con estructura rómbica VSO₂, el cual se encuentra 40.7 kcal/mol por debajo de los reactivos. El intermediario rómbico VSO₂ (2) corresponde a uno de los intermediarios propuestos para esta interacción [11]. En esta tesis, también se propone la formación de dicho intermediario en vista de que su formación, a partir de los reactivos, parecería energéticamente viable. No obstante, no se llevó a cabo el estudio de la conectividad, por medio de un IRC, de los reactivos con el intermediario (2). Mientras que Andrews y colaboradores proponen la existencia de un estado de transición que conecta al intermediario (2) con el complejo metálico OV(η²-SO) (4), en la presente tesis, se considera la posibilidad de formación de las especies radicales ·VO y ·SO (3). Esta alternativa resulta viable en vista de que la energía asociada al intermediario (2) y la energía de los radicales son muy similares (Figura 4.1) y por lo tanto ambas posibilidades son energéticamente viables. Posteriormente, al formarse los radicales (3), la recombinación de dichas especies daría lugar a la formación del complejo óxido metálico (4) con una energía de -73 kcal/mol con respecto a la energía de los reactivos. Cabe mencionar que esta especie ha sido detectada en condiciones de aislamiento matricial por Andrews y colaboradores [11]. Posteriormente, la reacción puede evolucionar del complejo (4) al segundo producto detectado experimentalmente para esta interacción, el óxido sulfuro metálico SVO₂ (6), al vencer una barrera energética de 31.5 kcal/mol correspondiente al estado de transición (5). La energía del producto (6) se encuentra a -43 kcal/mol respecto de los reactivos. En el *apéndice A* se muestran algunos datos geométricos de los intermediarios y de los productos mostrados en la Figura 4.1.

El perfil de reacción discutido anteriormente para el estado cuadruplete que se correlaciona con el estado basal de los reactivos ha sido utilizado para explicar los productos detectados mediante espectroscopía de infrarrojo en condiciones de aislamiento matricial [11]. Sin embargo, este perfil presenta algunos inconvenientes. Por una parte, la conversión del complejo metálico (4) al producto (6) implica una barrera de 31.5 kcal/mol, por lo que la obtención del producto final parecería poco probable (en estudios previos de reacciones similares, se ha encontrado que cuando la barrera energética calculada para alcanzar una especie determinada es mayor de 30 kcal/mol, esta especie no es detectada experimentalmente en condiciones de aislamiento matricial [21, 23]). Además, el producto (6) es menos estable que el intermediario (4) en aproximadamente 30 kcal/mol.

Otra desventaja en este mecanismo está en que no explica la multiplicidad doblete asignada a los productos (4) y (6). Para explicar el cambio de multiplicidad entre los reactivos y los productos Andrews y colaboradores propusieron el cruce entre las curvas de energía potencial correspondientes al estado cuadruplete y doblete (acoplamiento espín-orbita) [11]. Sin embargo, esto pudiera ser poco convincente, ya que aunque las interacciones espín-orbita pueden explicar el cambio en la multiplicidad entre los reactivos y productos en reacciones que involucran átomos pesados (átomos pertenecientes a elementos de la tercera serie de transición, lantánidos y actínidos, por ejemplo) es poco probable que tales efectos relativistas, como lo es el acoplamiento espín-orbita, sean importantes en interacciones en las que participan átomos de la primera serie de transición (por ejemplo, el vanadio). Adicionalmente, se menciona que el primer estado excitado doblete de los reactivos se encuentra aproximadamente 30 kcal/mol por encima del estado basal, por lo que no se esperaría que tuviera una participación importante en condiciones criogénicas en aislamiento matricial, lo que, en todo caso, no favorece la existencia del cruce de las superficies de energía potencial entre los estados cuadruplete y doblete propuesto en la referencia 11. En la Figura 4.1 se muestra (en línea de color azul) el perfil para la reacción de vanadio con el dióxido de azufre, estado electrónico cuadruplete.

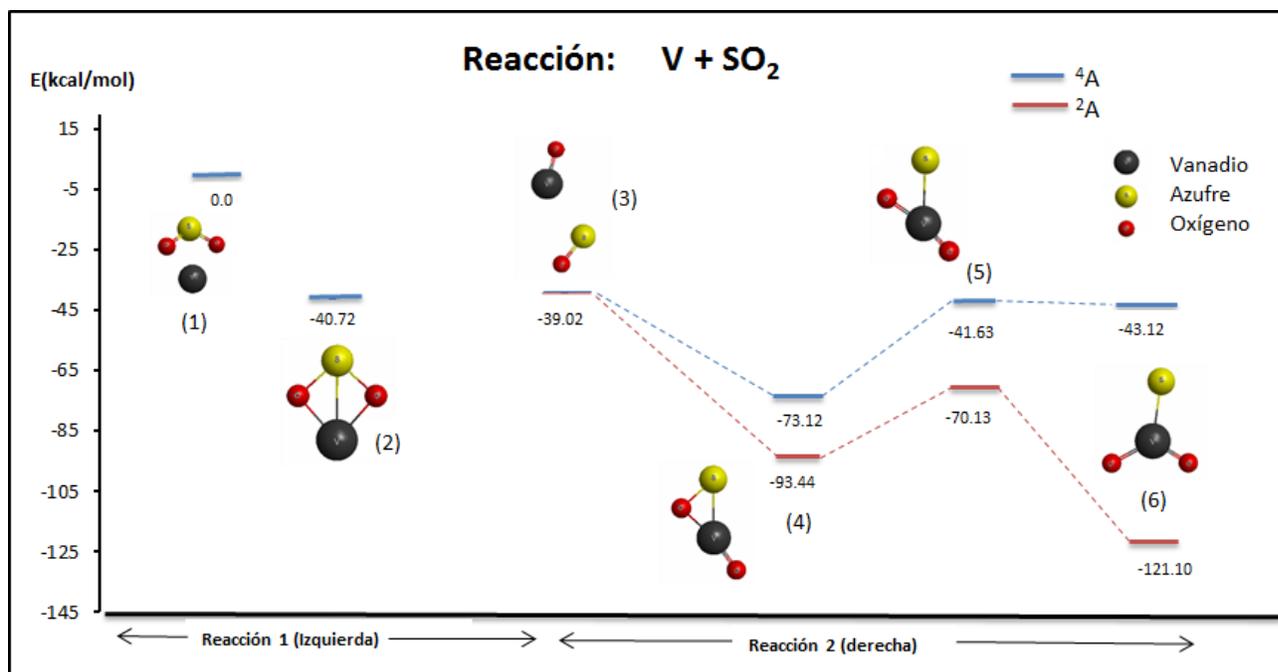


Figura 4.1 Perfil energético para la reacción de V y SO_2 . Las especies 1 y 3 fueron calculadas a nivel MRMP2 (al igual que la trayectoria que une a 3 con 4), mientras que las especies 2, 4, 5 y 6 fueron caracterizadas a nivel DFT y se realizaron, sobre dichas especies, cálculos de puntos simples a nivel MRMP2.

Como una alternativa viable para explicar los productos observados experimentalmente en condiciones de aislamiento matricial, así como la asignación en la multiplicidad doblete de los productos detectados, en esta tesis se propone, para la interacción investigada, un esquema de dos reacciones secuenciales: la primera de ellas conduce a la formación de los radicales $\cdot VO$ y $\cdot SO$ (3) a partir del intermediario rómbico VSO_2 (2), mientras que la segunda reacción consiste en la recombinación de estos radicales para formar el complejo óxido metálico $OV(\eta^2-SO)$ (4), a partir del cual la reacción puede alcanzar el producto SVO_2 (6). Como se muestra en la Tabla 4.1, los valores de energía obtenidos para las especies radicales $\cdot VO + \cdot SO$ de los estados electrónicos cuadruplete y doblete son degenerados.

Tabla 4.1 Energías de las asíntotas de los radicales VO + SO^a

$\cdot\text{VO} + \cdot\text{SO}$	Energía (kcal/mol)
² A	-39.028
⁴ A	-39.028

^aEnergías relativas al estado basal de los reactivos V(⁴F) + SO₂

A partir del intermediario (2) se puede llegar a los radicales $\cdot\text{VO}$ y $\cdot\text{SO}$ vía inserción del átomo de vanadio en el enlace S–O en el intermediario rómbico. Esta reacción es energéticamente favorable pues las energías de este intermediario y las de los radicales son muy cercanas entre sí como se muestra en la Figura 4.1.

La segunda reacción de este esquema, la recombinación de los radicales, puede ocurrir vía cuadruplete, conservando la multiplicidad de la reacción que procede a partir del estado basal de los reactivos originales, o puede proceder por la trayectoria de multiplicidad doblete, ya que ambas trayectorias están disponibles al formarse los radicales ($\cdot\text{VO} + \cdot\text{SO}$). Esto es debido a que, como se muestra en la Tabla 4.2, para las configuraciones dominantes encontradas para estos radicales a nivel CASSCF-MRMP2, el fragmento no metálico tiene la misma configuración electrónica para ambas multiplicidades de espín, mientras que el fragmento metálico exhibe una configuración electrónica totalmente opuesta en el estados electrónico doblete. Como ambas configuraciones del fragmento metálico son iguales (la configuración $\downarrow\uparrow\uparrow$ es equivalente a tener la configuración $\uparrow\downarrow\downarrow$, y ambas configuraciones provienen del mismo tipo de orbitales) y como consecuencia de la degeneración de estos estados electrónicos, la recombinación puede ocurrir a través de las trayectorias asociadas a las dos multiplicidades.

Tabla 4.2 Contribuciones dominantes para los estados electrónicos doblete y cuadruplete de las asíntotas de los radicales $\cdot\text{VO} + \cdot\text{SO}$.

$\cdot\text{VO} + \cdot\text{SO}$	Coefficiente	Ocupación					
^4A	0.74	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\uparrow	\uparrow
^2A	-0.33	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow
		$(p_x)_\text{O}$	$(p_z)_\text{S}$	$(p_x)_\text{S}$	$(s + p_x)_\text{V}$	$(d_{z^2})_\text{V}$	$(d_{yz})_\text{V}$
		$\cdot\text{SO}$			$\cdot\text{VO}$		

Así, en condiciones de confinamiento matricial, los productos radicales formados de la primera reacción quedan atrapados y pueden recombinarse nuevamente. Como ya se mencionó, la recombinación puede ocurrir de dos maneras distintas; el fragmento no metálico $\cdot\text{SO}$ con la configuración electrónica ($\uparrow\uparrow$) se recombina con el fragmento metálico $\cdot\text{VO}$ con configuración electrónica ($\downarrow\uparrow\uparrow$) para dar el complejo (4) con multiplicidad cuadruplete ($\uparrow\uparrow + \downarrow\uparrow\uparrow$) en cuyo caso se mantiene la multiplicidad de la primera reacción. Alternativamente, el fragmento no metálico $\cdot\text{SO}$ se recombina con el fragmento metálico $\cdot\text{VO}$ con configuración electrónica ($\uparrow\downarrow\downarrow$), para formar el complejo (4) a través de la trayectoria de multiplicidad doblete ($\uparrow\uparrow + \uparrow\downarrow\downarrow$).

En la Figura 4.2 se muestra la curva de recombinación de los radicales $\cdot\text{SO}$ y $\cdot\text{VO}$ para formar el complejo (4) a través de la trayectoria de multiplicidad doblete. Como se mencionó en la sección de Metodología, la curva se construyó a partir de cálculos de optimización parcial de geometría, aproximando el fragmento radical $\cdot\text{VO}$ gradualmente y perpendicularmente al fragmento S–O, hasta formar la especie (4) (en la Figura 4.2 las energías son relativas al estado basal de los reactivos originales $\text{V} + \text{SO}_2$).

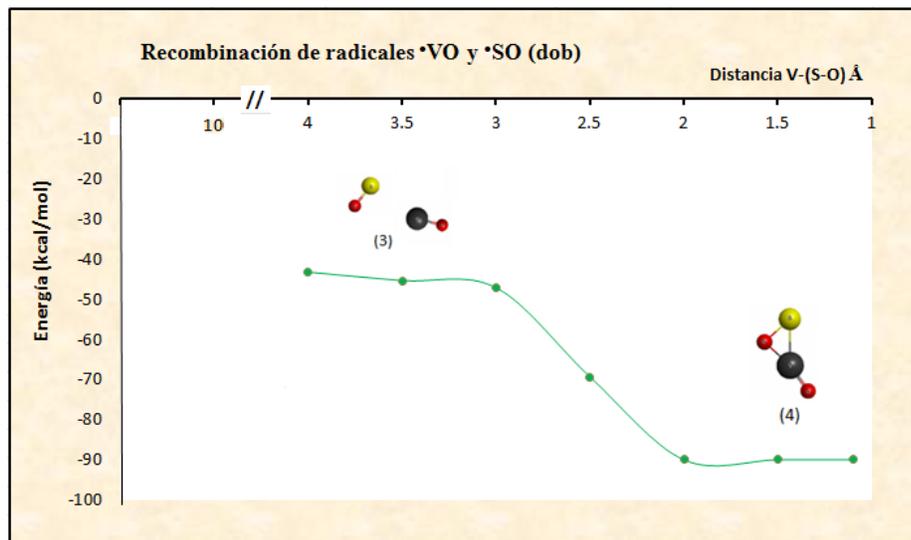


Figura 4.2 Recombinación de los radicales $\cdot\text{SO} + \cdot\text{VO}$
(canal doblado)

La Figura 4.2 muestra que es posible la formación del intermediario (4) a través de la trayectoria de multiplicidad doblado asociado a la recombinación de los radicales. Una vez formado (4), la reacción puede proseguir hasta el producto (6) después de vencer una barrera energética de aproximadamente 23 kcal/mol. El producto (6) es más estable que el intermediario (4) por 27 kcal/mol (perfil en rojo en la Figura 4.1).

La trayectoria de espín cuadruplete que surge de la recombinación de los radicales conduce también al intermediario (4). Es interesante mencionar que esta estructura se localiza aproximadamente 20 kcal/mol por encima a la estructura correspondiente al estado doblado. Asimismo, como ya se mencionó, es poco probable que la reacción a partir de la trayectoria de multiplicidad cuadruplete prosiga hasta el producto (6), ya que la barrera que separa a las dos especies es de 30 kcal/mol. Se resalta también que la energía del compuesto (6) se localiza aproximadamente 78 kcal/mol por encima de la correspondiente a la estructura doblado. Esto está de acuerdo con el hecho de que únicamente se detecta a la especie (6) con multiplicidad doblado.

Como se mencionó anteriormente, las especies (4) y (6) han sido detectadas como productos para

la interacción $V + SO_2$ en condiciones de aislamiento matricial [11]. Cabe añadir que se llevó a cabo el IRC, para ambos estados electrónicos cuadruplete y doblete, que asegura la conectividad del intermediario (4) con el producto (6) por medio del estado de transición (5).

Así, de acuerdo con los resultados obtenidos de esta investigación, la especie (4) podría ser obtenida fundamentalmente a partir de la recombinación de los radicales $\cdot VO$ y $\cdot SO$ a través del canal cuadruplete, mientras que el producto (6) estaría vinculado al canal doblete que emerge de la recombinación de las especies radicales. La descripción de esta interacción con base en el esquema de dos reacciones secuenciales permite entonces explicar la distribución de los productos obtenidos experimentalmente y la multiplicidad asignada a los mismos, sin considerar el cruzamiento de curvas de estados electrónicos de diferente multiplicidad, lo cual sería muy poco probable en interacciones de átomos relativamente ligeros como lo es vanadio. A diferencia del trabajo de Andrews que, al utilizar un mecanismo que consiste en una única reacción, se debe sugerir la existencia de un cruce entre las curvas de energía potencial pertenecientes a estados electrónicos de diferente multiplicidad.

4.2. Resultados y discusión para la reacción de Nb con SO₂

Reacción:

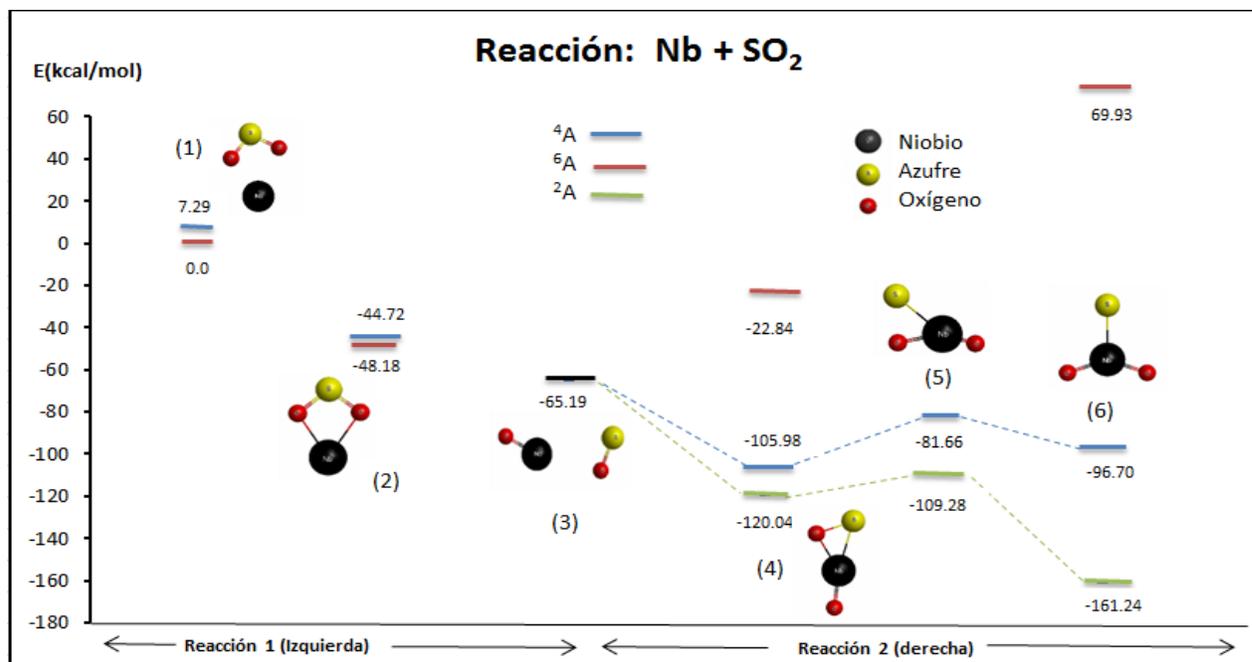


Figura 4.3 Perfil energético para la reacción de Nb con SO₂. (Para la descripción metodológica de este perfil ver el pie de la figura 4.1).

De acuerdo con la Figura 4.3, cuando la reacción procede a partir del estado basal sextuplete de los reactivos puede obtenerse el intermediario rómbico NbSO₂ (2), el cual se localizó a -48.2 kcal/mol respecto a los reactivos o bien los fragmentos radicales ·SO y ·NbO (3) (en realidad, la energía calculada para las especies radicales, -65.2 kcal/mol, es menor que la correspondiente al intermediario (2) y mucho menor que la energía del estado fundamental de los reactivos). Aunque, para el estudio esta reacción, Andrews y colaboradores no mencionan nada acerca de la formación o existencia del intermediario (2), en la presente tesis se calculó su energía en analogía con el estudio

de vanadio para el cual Andrews y colaboradores sí reportan dicha especie. Cabe añadir que no se llevó a cabo un estudio que permitiera sugerir la formación del intermediario (2) a partir de los reactivos, así como la formación de los radicales a partir de (2). No obstante, si se llevaron a cabo algunos estudios exploratorios que mostraron que cualquier intento de acercamiento (inserción) del átomo de vanadio en el enlace S–O, en el intermediario (2), daba lugar a la formación de radicales (3) y no a la formación directa de la especie (4). Lo más importante de este estudio es que, de formarse los radicales (lo cual es energéticamente favorable), ya sea a partir de los reactivos o del intermediario (2), los radicales pueden recombinarse dadas las condiciones de confinamiento matricial.

Así, de acuerdo con el esquema de dos reacciones sucesivas discutido para la reacción correspondiente a vanadio, en condiciones de aislamiento matricial las especies radicales atrapadas en la matriz podrían recombinarse. Como se muestra en la Figura 4.3, la recombinación de los radicales a través de la trayectoria de multiplicidad sextuplete (en rojo) conduce a especies cuya energía se localiza por encima de las especies radicales. Por esta razón, esta trayectoria no resulta de interés para explicar al intermediario (6) detectado experimentalmente para esta interacción en condiciones de aislamiento matricial [11]. Por esta misma razón no se investigó en este trabajo la barrera energética correspondiente a la especie que conecta al complejo (4) con el producto (6) vía trayectoria de multiplicidad sextuplete.

Para esta interacción es importante resaltar que el primer estado excitado cuadruplete de los reactivos se encuentra aproximadamente 7 kcal/mol por encima del estado basal sextuplete. Por lo tanto, de formarse el intermediario (2) sería viable que la reacción también pueda proceder a partir del primer estado excitado cuadruplete de los reactivos. De hecho, el intermediario rómbico cuadruplete es más estable que su análogo con multiplicidad sextuplete. Las especies radicales $\cdot\text{NbO} + \cdot\text{SO}$ se encuentran a 20.4 kcal/mol por abajo de la estructura rómbica cuadruplete (2). Como se discutió en la sección anterior para la interacción con vanadio, los radicales formados a través del estado electrónico cuadruplete pueden recombinarse de dos maneras cuando los fragmentos radicales se encuentran atrapados en la matriz. La primera reacción da lugar al complejo metálico (4) con multiplicidad cuadruplete, y la segunda da el mismo complejo pero con multipli-

cidad doblete. Esto es plausible debido a que las energías de las especies radicales pertenecientes a ambos estados electrónicos son prácticamente degeneradas, como se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Energías en kcal/mol para las asíntotas de radicales pertenecientes a los estados electrónicos, doblete y cuadruplete^a.

$\cdot\text{NbO} + \cdot\text{SO}$	Energía (kcal/mol)
^2A	-65.19
^4A	-64.67

^aEnergías relativas al estado basal de los reactivos $\text{Nb}(^6\text{D}) + \text{SO}_2$

La degeneración de estos valores se entiende debido a que, al igual que para el caso de la reacción $\text{V} + \text{SO}_2$, la configuración electrónica del fragmento no metálico ($\cdot\text{SO}$) es la misma en los dos estados electrónicos, mientras que el fragmento metálico cambia por completo su configuración electrónica en los dos estados. El cambio “total” en la dirección en la que el espín de los electrones están apuntando en el fragmento $\cdot\text{NbO}$ da como resultado la misma configuración electrónica que la inicial. De esto se puede inferir que la energía del fragmento metálico sea la misma en los dos estados electrónicos (y la del fragmento no metálico que no cambia en nada su configuración electrónica) y de ahí que ambas especies radicales tengan casi la misma energía. La Tabla 4.4 muestra las configuraciones electrónicas de los orbitales activos más externos y ocupados de los radicales en ambos estados electrónicos, doblete y cuadruplete.

Tabla 4.4 Contribuciones dominantes para los estados electrónicos doblete y cuadruplete de las asíntotas de los radicales $\cdot\text{NbO} + \cdot\text{SO}$

$\cdot\text{NbO} + \cdot\text{SO}$	Coficiente	Ocupación				
^4A	-0.403	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow
^2A	0.816	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow
		$(p_x)_S$	$(p_z)_S$	$(S)_{\text{Nb}}$	$(d_{z^2})_{\text{Nb}}$	$(d_{yz})_{\text{Nb}}$
		$\cdot\text{SO}$		$\cdot\text{NbO}$		

Con la información de la Tabla 4.4 se puede plantear la segunda reacción, en la cual los radicales $\cdot\text{NbO}$ y $\cdot\text{SO}$ se pueden recombinan de dos maneras posibles: la primera constituye el caso en la que el fragmento $\cdot\text{SO}$ con configuración electrónica ($\uparrow\uparrow$) se recombina con el fragmento metálico $\cdot\text{NbO}$ con configuración electrónica ($\uparrow\uparrow\downarrow$) para dar al complejo metálico (4) con multiplicidad cuadruplete ($\uparrow\uparrow + \uparrow\uparrow\downarrow$). Por otra parte, la recombinación del fragmento no metálico con configuración electrónica ($\uparrow\uparrow$), con el fragmento metálico con configuración ($\downarrow\downarrow\uparrow$) activa la trayectoria que produce también el complejo (4) pero con multiplicidad doblete ($\uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow\uparrow$). Se insiste que la configuración electrónica del fragmento metálico ($\uparrow\uparrow\downarrow$) es exactamente igual que la configuración ($\downarrow\downarrow\uparrow$) ya que la totalidad de los electrones están cambiando su espín y que éstos pertenecen al mismo tipo de orbitales, como se observa en la Tabla 4.4, por lo tanto, es igualmente probable que el fragmento $\cdot\text{SO}$ reaccione con el fragmento $\cdot\text{NbO}$ con configuración ($\uparrow\uparrow\downarrow$) o con ($\downarrow\downarrow\uparrow$), dadas las condiciones de confinamiento matricial.

En la Figura 4.4 se muestra la recombinación de los radicales $\cdot\text{NbO}$ y $\cdot\text{SO}$ a través de la trayectoria de multiplicidad doblete que conduce a la formación del complejo metálico (4). Esta curva de recombinación fue construida a partir de algunos puntos para los cuales se realizaron optimizaciones parciales a nivel MRMP2 en las que los fragmentos radicales se fueron acercando con una orientación tal que favoreciera la formación del intermediario (4).

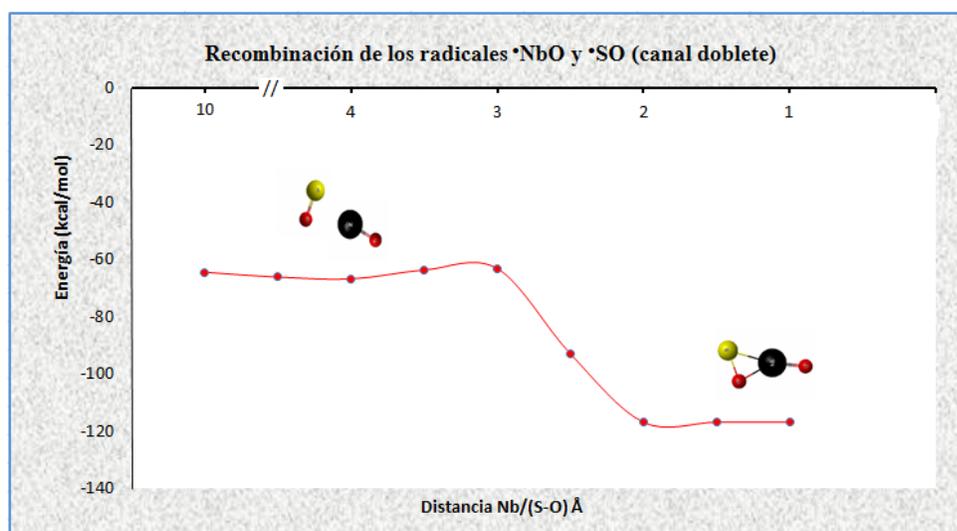


Figura 4.4 Recombinación de los radicales $\cdot\text{NbO}$ y $\cdot\text{SO}$ para formar el complejo $\text{ONb}(\eta^2\text{-SO})$ vía canal doblete.

En la Figura 4.3 se puede observar que la especie (4) y el producto (6) provenientes del canal doblete (línea verde) resultan ser mucho más estables que sus análogos provenientes del canal cuadruplete (línea azul). De hecho, el valor de energía de -161.24 kcal/mol muestra que la especie (6) con multiplicidad doblete es la más estable. Que las especies provenientes del canal doblete resulten ser más estables es consistente con la multiplicidad asignada experimentalmente al producto detectado para esta reacción. Otro resultado interesante es que el intermediario (4) que emerge del estado electrónico cuadruplete evoluciona al producto (6) al superar una barrera energética 24.3 kcal/mol; no obstante para las mismas especies provenientes del estado electrónico de multiplicidad doblete la barrera energética asociada al estado de transición (5) es de sólo

10.8 kcal/mol; esta barrera resulta ser lo suficientemente pequeña para que la reacción prosiga hasta el producto (6), lo cual también está de acuerdo con el hecho experimental de que para esta reacción se observa esta especie.

Para ambos estados electrónicos se realizó el IRC que asegura la conectividad de intermediario (4) con (6) por medio del estado de transición (5).

4.3. Resultados y discusión para la reacción de Ta con SO₂

Reacción:



En la Figura 4.5 se muestra el perfil energético para la reacción de Ta con SO₂, a través de los estados electrónicos cuadruplete y doblete. En color azul se muestra el canal cuadruplete que emerge del estado basal de los reactivos. Al igual que en el caso vanadio y el niobio en una primera etapa los reactivos en su estado basal podrían formar el intermediario rómbico TaSO₂ (2), o bien a los radicales (3) ya que estos son energéticamente más estables que los reactivos. Cabe mencionar que para el caso de la reacción de Ta y SO₂, Andrews tampoco menciona nada acerca de la formación o existencia del intermediario (2) para esta interacción, por lo que no es claro si esta especie puede formarse a partir de los reactivos o si simplemente la reacción transcurre directamente hacia la formación de las especies radicales, a partir de los reactivos originales, sin pasar por el intermediario (2). Esta última propuesta tampoco es clara en virtud de que en esta tesis no se realizó ningún estudio que la apoye. Para esta tesis, se hicieron estudios exploratorios que mostraron que, de formarse el intermediario (2), la inserción del átomo de tantalio en el enlace S–O en este intermediario da lugar a la formación directa de radicales y no así a la formación de la especie (4). Además, también se calculó la energía del intermediario (2) en analogía con el estudio de la reacción de SO₂ con vanadio y niobio presentados en esta tesis.

Aunque la energía de las especies radicales, $\cdot\text{TaO} + \cdot\text{SO}$ (3), se localiza sólo 15.9 kcal/mol por encima de la especie rómbica (2), resultan ser más estables que los reactivos por aproximadamente 30 kcal/mol (Figura 4.5). Así que, de formarse los fragmentos radicales, éstos pueden recombinarse como lo fue el caso de vanadio y niobio. En esta etapa de la reacción, los fragmentos radicales

formados $\cdot\text{TaO}$ y $\cdot\text{SO}$ pueden encontrarse atrapados, dadas las condiciones de confinamiento matricial, y pueden recombinarse para formar al complejo metálico $\text{OTa}(\eta^2\text{-SO})$ (4), el cual tiene una energía de -113 kcal/mol. Una vez formado el complejo metálico la reacción a través de esta trayectoria puede proseguir hasta el producto STaO_2 (6) después de vencer una barrera energética de 24.5 kcal/mol correspondiente a un estado de transición (5). El producto (6) se localiza a sólo 7.5 kcal/mol por debajo del complejo (4).

Si bien esta trayectoria permite explicar la formación de la especie (6), la cual es detectada como producto para esta reacción en condiciones de asilamiento matricial, no permite explicar la asignación de la multiplicidad doblete para el mismo, diferente de la multiplicidad cuadruplete exhibida por los reactivos en su estado fundamental.

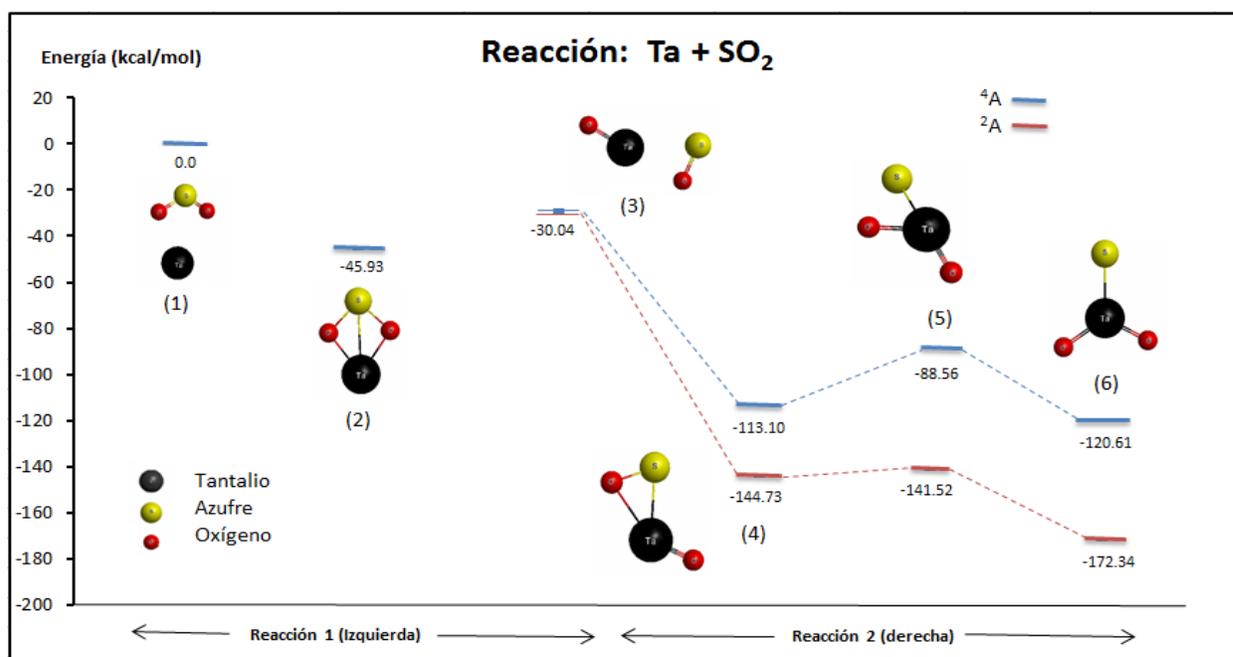


Figura 4.5 Perfil energético para la reacción de Ta y SO₂. (Para la descripción metodológica de este perfil ver el pie de la figura 4.1).

Este cambio en la multiplicidad podría ser consecuencia de un cruzamiento entre las curvas de

energía potencial pertenecientes a los estados electrónicos doblete y cuadruplete, vía un acoplamiento espín-orbita ya que el átomo de tantalio pertenece a la tercera serie de transición. Al ser un átomo considerado como pesado, los efectos relativistas pueden ser importantes y por lo tanto, el acoplamiento espín-orbita podría explicar, en principio, el cambio en la multiplicidad de los productos respecto de los reactivos.

No obstante, el esquema de dos reacciones secuenciales empleado en las secciones precedentes para describir las reacciones con vanadio y niobio también puede ser aplicado a la reacción de tantalio como una alternativa para explicar el cambio en la multiplicidad entre los reactivos originales y el producto detectado sin considerar interacciones de tipo espín-órbita.

De acuerdo con este esquema, una vez formado el intermediario rómbico (2) a partir de los reactivos en su estado basal (1), este intermediario podría dar lugar a formación de los radicales $\cdot\text{TaO}$ y $\cdot\text{SO}$ (3). Hasta la formación de radicales se considera que se trata de una reacción, posteriormente, en una segunda reacción, los radicales formados pueden recombinarse de dos maneras diferentes, según la configuración electrónica que exhiban estos fragmentos al estar atrapados en la matriz. Las energías de las especies radicales pertenecientes a los estados electrónicos cuadruplete y doblete resultaron ser casi degeneradas. En la Tabla 4.5 se muestran estos valores de energías.

Tabla 4.5 Energías en kcal/mol para las asíntotas de radicales pertenecientes a los estados electrónicos, doblete y cuadruplete^a.

$\cdot\text{TaO} + \cdot\text{SO}$	Energía (kcal/mol)
^2A	-28.92
^4A	-30.04

^aEnergías relativas al estado basal de los reactivos $\text{Ta}(^4\text{F}) + \text{SO}_2$

La ocupación de los orbitales activos más externos en las configuraciones dominantes permite explicar esta degeneración. En la Tabla 4.6 se muestra dichas configuraciones para los estados electrónicos cuadruplete y doblete de los radicales $\cdot\text{TaO}$ y $\cdot\text{SO}$.

Tabla 4.6 Contribuciones dominantes para los estados electrónicos doblete y cuadruplete de las asíntotas de los radicales $\cdot\text{TaO} + \cdot\text{SO}$

$\cdot\text{TaO} + \cdot\text{SO}$	Coeficiente	Ocupación			
^4A	-0.992	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow
^2A	-0.973	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\downarrow
		$(S)_{\text{Ta}}$	$(p_z)_{\text{O}}$	$(p_y)_{\text{S}}$	$(d_{z^2})_{\text{Ta}}$
			$\cdot\text{SO}$		$\cdot\text{TaO}$

Como se puede observar en la Tabla 4.6, al igual que en el caso de la reacción de Nb y SO_2 , los radicales pertenecientes a los estados electrónicos doblete y cuadruplete exhiben una configuración electrónica muy similar, en la que la única diferencia está en la orientación en la que apunta el espín del electrón en el fragmento metálico ($\cdot\text{TaO}$); en el estado electrónico cuadruplete el espín del electrón está apuntando hacia arriba (\uparrow), lo cual es equivalente, en realidad es lo mismo, a tener una orientación de espín, de ese mismo electrón, apuntando hacia abajo (\downarrow). Dicha situación corresponde a la configuración del electrón en el fragmento metálico pero perteneciente al estado electrónico doblete. Debido a que la orientación del espín del electrón en el fragmento metálico es lo único que cambia, y tal cambio ocurre en el mismo orbital (d_{z^2}), se puede inferir que las energías de estos dos estados electrónicos sean muy similares, al resaltar el hecho de que el fragmento no metálico exhibe la misma configuración electrónica, ($\uparrow\uparrow$), en ambos estados electrónicos.

Con esta información es posible proponer, como en el caso de vanadio y niobio, un esquema de dos reacciones secuenciales que explique la distribución de los productos detectados experimentalmente, así como la multiplicidad asignada a éstos.

Dadas las condiciones de confinamiento en la matriz de reacción, los radicales $\cdot\text{TaO}$ y $\cdot\text{SO}$ formados a partir de los reactivos originales se pueden recombinar de dos maneras. La primera consiste en que el fragmento no metálico $\cdot\text{SO}$, cuya configuración electrónica es ($\uparrow\uparrow$), se recombine con el fragmento metálico $\cdot\text{TaO}$, con configuración electrónica del electrón con espín hacia arriba (\uparrow), lo

cual conduce a la formación del complejo (4) vía el canal de multiplicidad cuadruplete ($\uparrow\uparrow + \uparrow$). La segunda posibilidad es que la recombinación del fragmento no metálico $\cdot\text{SO}$ se dé con el fragmento metálico $\cdot\text{TaO}$, con configuración equivalente que corresponde a tener al electrón con espín hacia abajo (\downarrow), la cual permite formar al complejo metálico (4) a través del canal doblete ($\uparrow\uparrow + \downarrow$). La Figura 4.6 muestra la recombinación de los fragmentos radicales $\cdot\text{TaO} + \cdot\text{SO}$ para formar el complejo $\text{OTa}(\eta^2\text{-SO})$ vía el canal doblete.

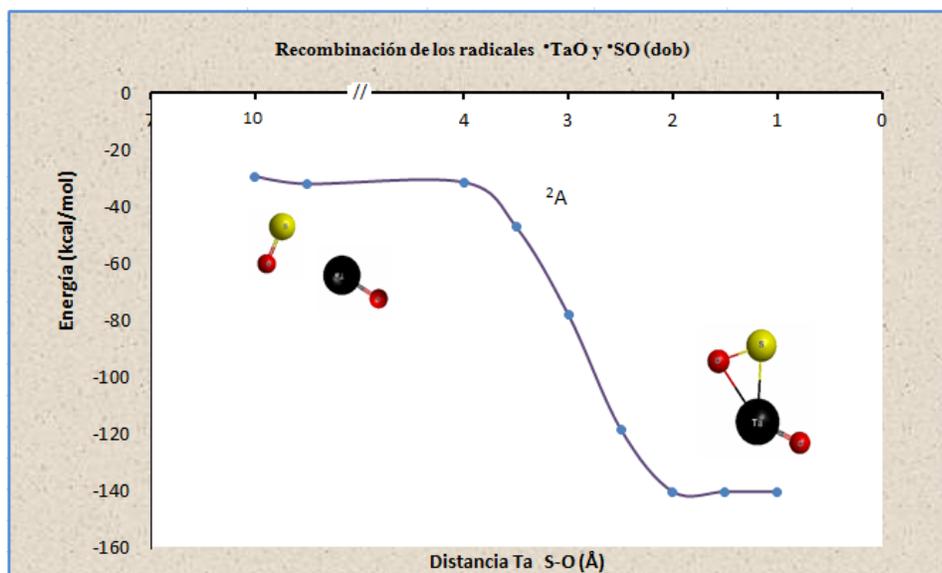


Figura 4.6 Recombinación de los radicales $\cdot\text{TaO}$ y $\cdot\text{SO}$ para formar el complejo $\text{OTa}(\eta^2\text{-SO})$ via canal doblete.

Una vez que la recombinación de los radicales vía la trayectoria asociada al estado electrónico doblete conduce al complejo (4) la reacción puede proseguir hasta el óxido metálico (6) sobrepasando una barrera energética, correspondiente al estado de transición (5), de sólo 3.2 kcal/mol. El producto (6) formado a través del canal doblete es 27.6 kcal/mol más estable que el intermediario (4). Por lo tanto, la pequeña barrera energética correspondiente al estado de transición que conecta al complejo (4) y al producto (6) así como la estabilidad de éste último, explica porque sólo se forma, como único producto, la especie (6). En la Figura 4.6 se muestra la formación del

complejo (4), el estado de transición (5), así como el producto (6) a través del estado electrónico doblete (línea roja). Además, de la Figura 4.5 en línea azul, se muestra la formación de especies análogas para el canal cuadruplete. Para ambos estados electrónicos se realizó el IRC que asegura la conectividad del intermediario (4) con el producto (6). Al comparar ambos estados electrónicos, se puede observar que las especies formadas vía la trayectoria perteneciente al estado electrónico de multiplicidad doblete, resultan ser más estables que aquellas provenientes de la trayectoria cuadruplete, lo que permite inferir que el canal doblete es más favorable, lo cual es consistente con los resultados obtenidos experimentalmente para esta reacción [11] .

Así, el esquema de dos reacciones secuenciales de radicales libres permite explicar la asignación de multiplicidad doblete hecha para el producto detectado para esta reacción, diferente de la multiplicidad cuadruplete de los reactivos, sin considerar interacciones de tipo espín-órbita entre curvas de diferente multiplicidad.

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio teórico de las reacciones de los metales de transición del Grupo V ($M = V, Nb, Ta$) con SO_2 con la finalidad de analizar los canales de reacción que pueden conducir a las especies, $OM(\eta^2-SO)$ y SMO_2 , detectadas mediante espectroscopia de infrarrojo para estas interacciones en condiciones de aislamiento matricial [11]. En particular, al igual que en otros trabajos previos [21, 23], la viabilidad de aplicación de un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales resultó adecuado para explicar la distribución de los productos mencionados y la diferente multiplicidad de espín que exhiben los mismos respecto de los reactivos originales¹.

En contraste con trabajos previos, no se intentó describir estas interacciones en términos de una sola trayectoria que conecte el estado fundamental cuádruplete de los reactivos con el producto SVO_2 doblete. En lugar de eso, se propuso un esquema que consiste en dos reacciones secuenciales de radicales.

El punto clave del esquema propuesto es que, para las especies radicales, las energías asociadas al estado cuádruplete y doblete son degeneradas y difieren sólo en la orientación del espín de los electrones en el fragmento metálico. Esta degeneración permite que los radicales, formados en la primera reacción, puedan recombinarse (en una segunda reacción) siguiendo la trayectoria perteneciente al estado electrónico de multiplicidad doblete.

Las descripciones obtenidas a través de este esquema parecen estar en muy buen acuerdo con los datos experimentales, mediante espectroscopia de infrarrojo, relacionados con estas interacciones. De acuerdo con los resultados obtenidos, la especie $OV(\eta^2-SO)$ se obtiene a través de las trayectorias pertenecientes a los estados electrónicos de multiplicidad cuádruplete y doblete que emergen de la recombinación de los radicales formados de la reacción $V + SO_2$, mientras que el producto SVO_2 está vinculado al canal doblete que surge de esta recombinación.

Para la reacción de Nb con SO_2 el canal vinculado al producto detectado experimentalmente no

¹Este modelo tiene en cuenta, implícitamente, el efecto del medio de confinamiento.

emerge del estado basal sextuplete de los reactivos sino del primer estado excitado cuadruplete de los mismos. Se encontró que el canal de recombinación de las especies radicales para el estado doblete es el más favorable para alcanzar el producto SNbO_2 detectado experimentalmente.

Aun cuando para la interacción con tantalio los efectos de tipo relativista pueden ser importantes, la aplicación del esquema de dos reacciones secuenciales de radicales libres permite explicar la asignación doblete para el producto STaO_2 detectado experimentalmente sin considerar la interacción entre curvas de energía potencial de diferente multiplicidad de espín.

Perspectivas

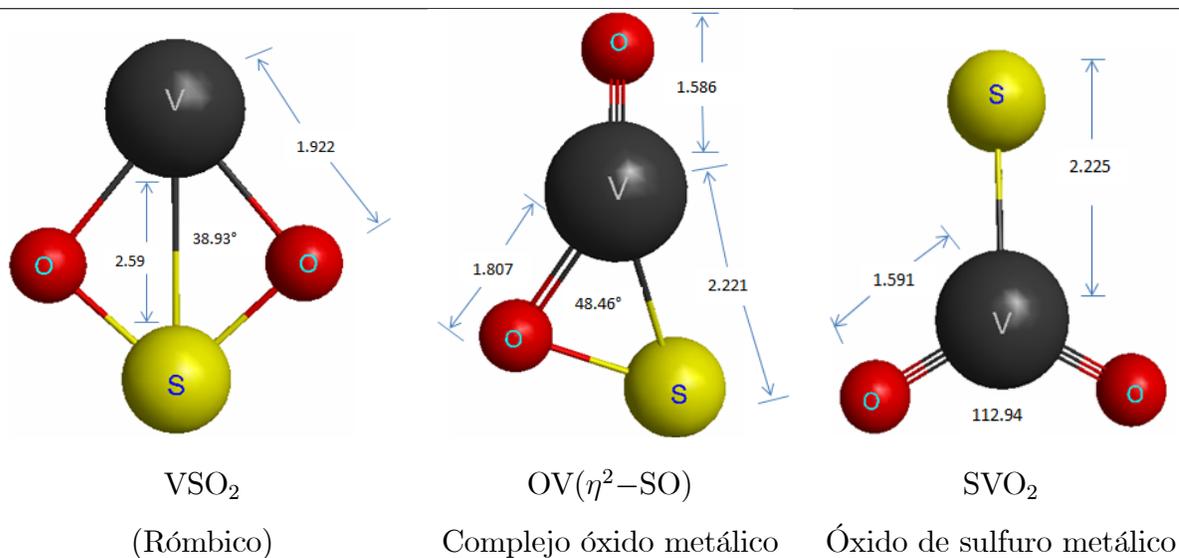
Como se mencionó en la sección de Resultados, para las interacciones investigadas no fueron estudiadas en el presente trabajo las trayectorias que conectan a los reactivos M ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) y SO_2 con el intermediario rómbico MSO_2 (2) ni tampoco aquellas que unen a esta especie con los radicales $\text{MO}\cdot$ y $\text{SO}\cdot$. Se espera llevar a cabo el estudio correspondiente a estas trayectorias en el futuro próximo.

A

DATOS GEOMÉTRICOS DE LOS INTERMEDIARIOS
Y DE LOS PRODUCTOS
EN LAS REACCIONES DE $M + \text{SO}_2$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)

a) $\text{V} + \text{SO}_2$

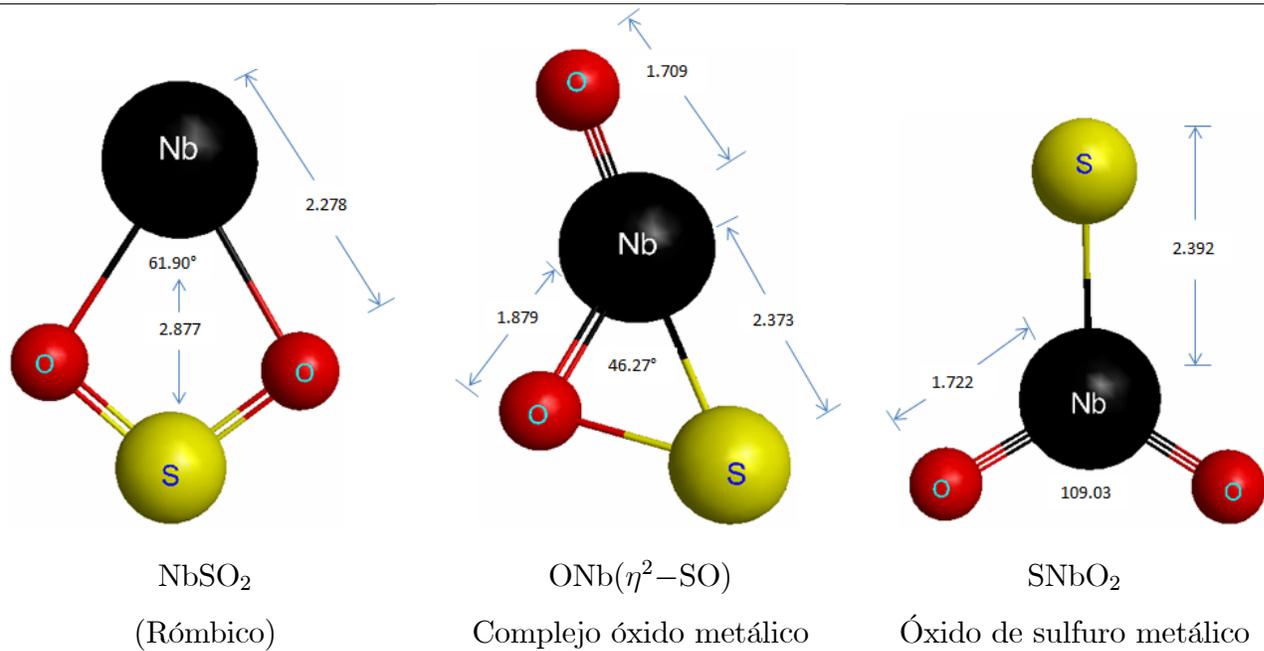
Algunos datos geométricos de los intermediarios
y productos de la reacción de V con SO_2^b



^bDistancias en Angstroms (\AA) y ángulos en grados.

b) Nb + SO₂

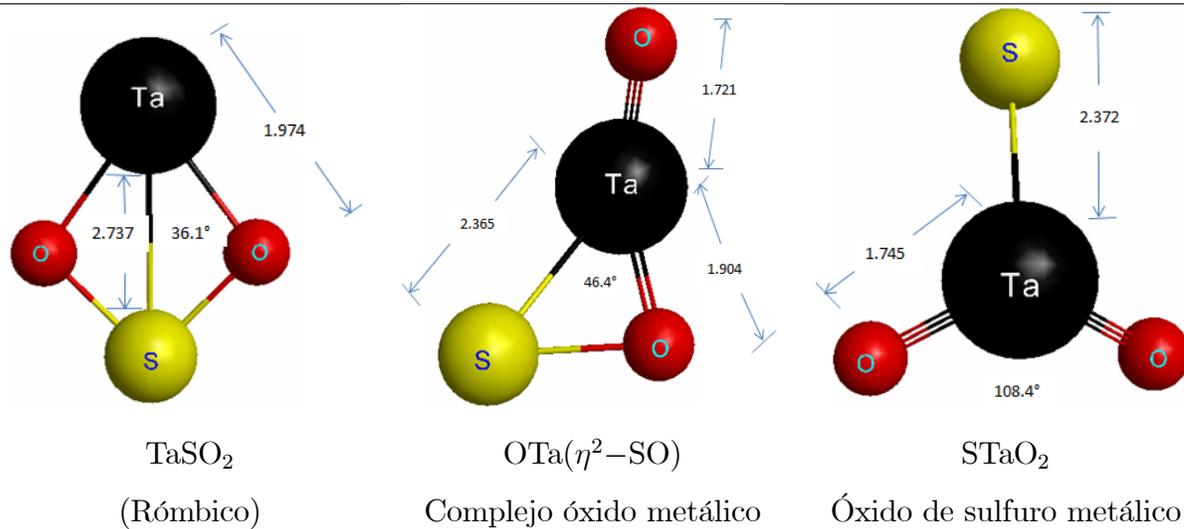
Algunos datos geométricos de los intermediarios
y productos de la reacción de Nb con SO₂^b



^bDistancias en Angstroms (Å) y ángulos en grados.

c) Ta + SO₂

Algunos datos geométricos de los intermediarios
y productos de la reacción de Ta con SO₂^b



^bDistancias en Angstroms (Å) y ángulos en grados.

B

ALGUNAS DEFINICIONES IMPORTANTES

1. Funciones de Onda RHF, ROHF y UHF [58]

Función de onda RHF (Restricted Hartree-Fock): Una función de onda Hartree-Fock en la que los electrones cuyos espines están apareados ocupan el mismo orbital espacial, recibe el nombre de función de onda Hartree-Fock restringida. En la aproximación RHF se requiere que el espín-orbital α y el β tengan la misma parte espacial y por escribir la función de onda como una CSF más que como un determinante de Slater.

Además, la función de onda RHF requiere transformarse en una representación irreducible de un grupo puntual molecular lo cual se logra al pedir que los orbitales espaciales se transformen conforme a la representación irreducible del grupo puntual apropiado.

Función de onda ROHF (Restricted Open-shell Hartree-Fock): En el método Hartree-Fock de capa abierta restringido, los electrones que están apareados se incluyen en la misma función orbital espacial, y en orbitales con ocupación simple (únicamente un electrón) los electrones desapareados.

Función de onda UHF (Unrestricted Hartree-Fock): En una función de onda UHF, se permite que los orbitales espaciales de los electrones con espín α difieran de aquellos electrones que tienen espín β . La función de onda UHF proporciona una energía ligeramente diferente de la que proporciona la función de onda RHF, y es más útil para predecir el espectro de resonancia de espín electrónico. La función de onda UHF, por otro lado, no requiere restricciones de simetría espaciales, es decir, los OMs no requieren transformarse en una representación irreducible de un grupo puntual molecular.

2. Funciones de Base [58-59]

En los métodos cuánticos moleculares como SCF, CI, MP y CC, el cálculo comienza con la elección de las funciones de base ϕ_μ . Se expresan los orbitales moleculares, ψ_i , como una combinación lineal de estas funciones de base en un método llamado LCAO-MO (combinación lineal de orbitales atómicos),

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu$$

Por ejemplo, para la molécula de hidrógeno, todos los orbitales atómicos hidrogenoides forman un conjunto de base.

El primer conjunto de base usado en estudios computacionales de moléculas poliatómicas consistió en orbitales atómicos de Slater, abreviados como STOs.

$$S_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi)$$

La diferencia entre los STOs y los orbitales atómicos hidrogenoides es que los orbitales de Slater no presentan nodos y el exponente orbital, ξ , no es necesariamente igual a Z/n . El exponente orbital ξ aumenta con el incremento del número atómico, lo cual refleja la contracción de los orbitales a medida que la carga nuclear incrementa. La parte angular en los STO corresponde a los mismos armónicos esféricos de las funciones hidrogenoides

Los orbitales de Slater ya no se usan directamente debido a que las integrales resultantes de un cálculo SCF que involucran más de un centro nuclear, llamadas integrales multicéntricas, son difíciles de evaluar. Cálculos moleculares precisos, con el método SCF-HF, para moléculas de tamaño pequeño y mediano podrían usar entre 20 y 400 funciones de base, produciendo de 20000 a 3×10^9 integrales de repulsión electrónica. La evaluación con computador de estas integrales consume mucho tiempo.

Si usamos funciones gaussianas (GTOs), en lugar de STOs, todas las integrales multicéntricas son más fáciles de evaluar. Por lo tanto, las funciones de tipo gaussianas son las funciones de base más usadas en cálculos químico-cuánticos de orbitales moleculares. Los orbitales gaussianas tienen la expresión general:

$$G_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_n x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$

donde i, j y k son enteros no negativos, α es el exponente orbital, x, y y z son las coordenadas cartesianas. Cuando $i + j + k = 0$ (esto es, $i = j = k = 0$) tenemos una función gaussiana tipo s ; cuando $i + j + k = 1$, tenemos una función tipo p ; cuando $i + j + k = 2$ una función tipo d , etc. Para un orbital $1s$ podemos escribir un orbital STO y un orbital GTO como

$$\phi_{1s}^{STO}(r, \xi) = S_{100}(r, \xi) = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\xi r}$$

$$\phi_{1s}^{GF}(r, \alpha) = G_{100}(r, \alpha) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

donde ξ y α son los exponentes orbitales.

A continuación se presenta una gráfica comparativa de estas dos funciones para un orbital 1s.

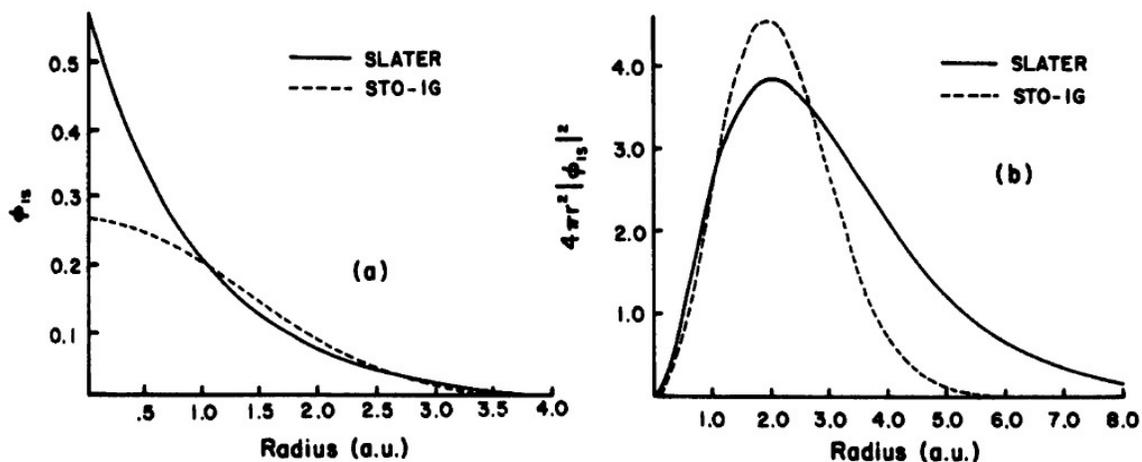


Figura B.1. Comparación de una función de Slater y una función gaussiana: a) función de Slater vs. orbital tipo Slater construido a partir de una función gaussiana; b) comparación de sus correspondientes funciones de distribución radial [26].

De la Figura B.1. se observa que las funciones gaussianas describen razonablemente a los orbitales de Slater para valores de r más grandes que a_o , pero sobreestima su magnitud para valores de r menores que a_o . Esta discrepancia puede ser muy significativa en cálculos moleculares. A fin de combinar la mejor característica de las GTOs (eficiencia computacional) con los STOs (forma radial apropiada) podemos ajustar una combinación lineal de GTOs para reproducir, tan preciso como sea posible, un STO.

Por ejemplo, el orbital de Slater

$$\phi_{1s}^{STO}(r, 1,24) = 0,779e^{-1,24r}$$

se puede expresar con tres funciones gaussianas

$$\begin{aligned}\phi_{1s}^{STO}(r) &= \sum_{i=1}^3 d_{1si} \phi_{1s}^{GF}(r, \alpha_{1si}) \\ &= 0,44\phi_{1s}^{GF}(r, 0,17) + 0,53\phi_{1s}^{GF}(r, 0,62) + 0,15\phi_{1s}^{GF}(r, 3,42)\end{aligned}$$

Se dice que estamos usando un conjunto de base mínima si usamos una función de Slater o gaussiana por cada orbital atómico en la molécula.

Si usamos una suma de N funciones gaussianas para representar un orbital de Slater, este conjunto de bases es llamado $STO - NG$. En el conjunto de base $STO - NG$, todos los orbitales atómicos están descritos por la suma de N funciones gaussianas.

A continuación se muestra el ajuste de un orbital de Slater (1s) en función del número de funciones gaussianas usadas.

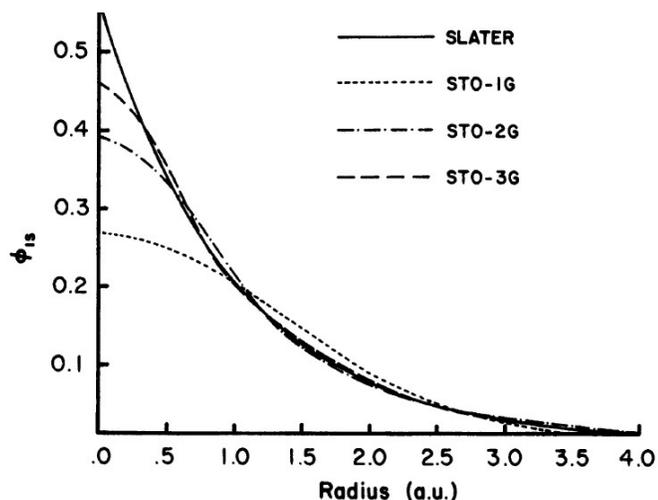


Figura B.2. Comparación de una función de Slater obtenida a los niveles STO-1G, STO-2G y STO-3G [26].

Existen algunos inconvenientes al manejar un número infinito de funciones gaussianas para describir un orbital molecular, ya que el exponente, α_{ki} , en el conjunto base $STO - NG$ está fijo, entonces todos los orbitales de un tipo dado son idénticos en tamaño. Por ejemplo, los orbitales atómicos

p_x, p_y y p_z todos tiene la misma función radial $r \exp(-\alpha r)$ y por lo tanto son idénticos, esto generalmente no da una imagen precisa de la densidad electrónica para un átomo particular dentro de una molécula. Se necesita introducir una mejora a estas funciones que permita optimizar el tamaño del orbital como parte de un cálculo HF.

Los químicos han resuelto este problema expresando cada orbital atómico como una combinación lineal de dos orbitales de Slater que difieren sólo en el valor de su exponente ζ . Por ejemplo, un orbital $2s$ puede escribirse como

$$\phi_{2s}(r) = \phi_{2s}^{STO}(r, \xi_1) + d\phi_{2s}^{STO}(r, \xi_2)$$

Los orbitales de Slater $\phi_{2s}^{STO}(r, \xi_1)$ y $\phi_{2s}^{STO}(r, \xi_2)$ representan diferentes tamaños de orbitales $2s$, al usar una combinación lineal de estas dos funciones, podemos construir un orbital atómico cuyo tamaño puede variar entre $\phi_{2s}^{STO}(r, \xi_1)$ y $\phi_{2s}^{STO}(r, \xi_2)$ al variar la constante d . Debido a que ambas funciones son del mismo tipo (ϕ_{2s}^{STO} en este caso), la combinación lineal retiene la simetría deseada del orbital atómico.

El conjunto de base formado por dos orbitales de Slater que difieren en el exponente orbital es llamado *conjunto de base doble-zeta* (DB).

En general, sólo los orbitales de valencia se expresan por una representación *doble-zeta*. Los electrones de capas más internas son descritos por un solo orbital de Slater. El conjunto de base que describe a los electrones de capas internas por sólo un orbital de Slater; y los electrones en las capas de valencia por una suma de orbitales de Slater son comúnmente referidos como un conjunto de base de valencia dividida (*split-valence*). Cada orbital de Slater en el conjunto de base *split-valence* se expresa en términos de funciones gaussianas. Por lo tanto, cada uno de los dos orbitales de Slater $\phi_{2s}^{STO}(r, \xi_1)$ y $\phi_{2s}^{STO}(r, \xi_2)$, en la expresión para $\phi_{2s}(r)$, es una combinación lineal de funciones gaussianas. Químicos cuánticos exploran la posibilidad de usar conjuntos base triple-zeta (TZ) y cuadruple-zeta (QZ), es decir, conjuntos de base más grandes formados por orbitales de Slater para describir un orbital atómico. Sin embargo, el tiempo requerido para evaluar los elementos del determinante secular (de las ecuaciones Hartre-Fock-Roothaan) depende del número de funciones usadas. Por lo tanto una de las decisiones más importantes para desarrollar cualquier cálculo químico-cuántico es la elección del conjunto de base.

Para expresar el número de funciones gaussianas usadas para describir los varios orbitales atómicos de Slater en un conjunto *split-valence* se usa la notación $N - MPG$, donde N es el número de funciones gaussianas usadas para describir los orbitales de capas más internas; el símbolo $(-)$ indica que tenemos un conjunto de base *split-valence*; y los números M y P designan el número de funciones gaussianas que son usadas para construir, $\phi_{2s}^{STO}(r, \xi_1)$ y $\phi_{2s}^{STO}(r, \xi_2)$, respectivamente. Debido a que $\xi_1 > \xi_2$ (por convención) M corresponde al número de funciones gaussianas usadas para expresar el orbital de Slater más pequeño y P corresponde al número de funciones gaussianas usadas para expresar los orbitales de Slater más grandes. La letra G sólo indica que estamos usando funciones gaussianas.

Por ejemplo, un conjunto base de valencia dividida, ampliamente usado en cálculos computacionales, es el conjunto base $6 - 31G$. Pensamos en el átomo de carbono (${}_6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^6$) en la base $6 - 31G$. El 6 indica que el orbital $1s$ en el átomo de carbono (orbital de capa interna) está dado por una suma de 6 funciones gaussianas. El $(-)$ indica que un conjunto de base de valencia dividida. Los orbitales $2s$ y $2p$ están representados cada uno por un par de orbitales de Slater, es decir, *doble-zeta* (DZ) cada uno de los orbitales). Uno de estos orbitales de Slater, el más chico, está representado por una suma de 3 funciones gaussianas, mientras que el orbital más grande está representado por sólo 1 función gaussiana.

Otro aspecto que debemos de tener presente es la polarización que sufren los orbitales atómicos en las moléculas. Cuando dos núcleos se aproximan la distribución electrónica de cada átomo no permanece simétricamente esférica, para tener en cuenta este efecto, llamado *efecto de polarización*, podemos añadir orbitales con mayor valor del número cuántico del momento angular, l , a la expresión matemática para un orbital atómico dado. Por ejemplo, el carácter d puede ser adicionado a la descripción de los electrones de valencia en los orbitales $2p$, esto proporciona una representación de la forma asimétrica de la densidad electrónica a lo largo del enlace químico que involucran orbitales $2p$.

Cuando el conjunto un conjunto de base no tiene la flexibilidad necesaria para permitir a un electrón, débilmente unido al núcleo, localizarse lejos de la densidad electrónica restante, errores significantes en la energía y otras propiedades moleculares pueden ocurrir. Para superar esta li-

mitación a menudo añadimos a las funciones STOs *funciones difusas*, las cuales poseen exponentes orbitales pequeños, lo cual significa que el electrón puede encontrarse lejos del núcleo. Las funciones difusas son necesarias para representar correctamente a aniones, átomos electronegativos, o especies que poseen mucha densidad electrónica difusa. Es necesario añadir funciones difusas para los casos donde la energía de enlace es importante.

En la notación de People, la presencia de funciones difusas se indica por un “+” en el nombre del conjunto de base. Un segundo signo de más, “++”, indica la presencia de funciones difusas sobre átomos de H.

La adición de orbitales $3d$ a los orbitales $2p$ de los átomos de la tabla periódica de la segunda fila se denota por un asterisco (*) por ejemplo $6 - 31G^*$. Un doble asterisco (**) denota que la polarización también se tiene en cuenta para la descripción orbital sobre átomos de hidrógeno al adicionar orbitales $2p$ a los orbitales $1s$ del hidrógeno. Por ejemplo la base $6 - 31G^{**}$ es usada en sistemas en los cuales ocurren enlaces con hidrógeno.

El uso de un número grande de funciones gaussianas presenta un problema, no tanto con la evaluación de las integrales sino con el cálculo subsecuente de la función de onda. Para resolver este problema, notemos que, luego de la formación de un enlace químico, las distribuciones de los electrones en el átomo no cambian mucho, en particular en las regiones del core. Además, un número grande de GTOs se necesitan no tanto para describir los cambios que ocurren tras la formación del enlace sino para describir la distribución electrónica no perturbada. Para esto, no hay necesidad de emplear funciones individuales GTOs como funciones de base, en lugar de eso podemos construir nuestro conjunto de base a partir de combinaciones lineales fijas de GTOs:

$$R_{al}^{CGTO}(r) = \sum_i d_{ia} R_l^{GTO}(\alpha_i, r)$$

Combinaciones lineales fijas como la expresión anterior se le conocen como *GTOs contraídas* (*CGTO*), y las funciones gaussianas a partir de la cual las funciones GTOs son construidas son referidas como GTOs *primitivas*. En un conjunto de GTOs contraídas, cada función de base está definida por los *coeficientes de contracción* d_{ia} y los exponentes α_i de cada una de sus primitivas. El grado de contracción se refiere al número total de primitivas usadas para construir todas las

funciones contraídas.

En la literatura existen abreviaturas para indicar el tipo de funciones con las cuales está construido un conjunto de base dado. Por ejemplo, si el número de STOs o de CGTOs por orbital atómico es n entonces la notación nZ indica lo anterior. Así, un conjunto de base doble-zeta sería DZ, un conjunto de base triple-zeta sería TZ, etc. Un conjunto de valencia dividida (split-valence) se denota por la letra V, por ejemplo, DZV, TZB. La presencia de funciones de polarización se indica añadiendo una P, por ejemplo, DZP, TZP, TZVP. El orden en que aparecen las letras puede variar de una literatura a otra. Thom Dunning señaló que los conjuntos de base optimizado a nivel HF podrían no ser ideales para cálculos correlacionados. Los conjuntos de base “consistentes en correlación” son optimizados usando funciones de onda CISD. La notación para el conjunto de base $cc - pVnZ$ indica, en inglés, *correlation consistent*. Si además, este conjunto presenta funciones de difusión, la notación sería: *aug - cc - pVnZ*.

El conjunto de base utilizado en esta tesis fueron las base gaussianas: def2-TZVP lo cual quiere decir que se trata de un conjunto de base de funciones gaussianas, de valencia dividida, triple-zeta con funciones de polarización. El prefijo “def2” es debido a que existe un conjunto de base en la librería de TURBOMOLE denotado por *def-bases* donde la abreviación ‘def’ significa *default* (en la nomenclatura de TURBOMOLE). En la referencia [54] se presenta un trabajo el cual consistió en mejorar (en parte) unas series de bases, entre ellas el conjunto *def-bases*, a esta mejora se le denotó por “def2”.

3. Potenciales de Core Efectivos (ECP)

Los orbitales del core (internos) en la mayoría de los casos no resultan afectados significativamente en los enlaces químicos. Esto promovió el desarrollo de *Potenciales efectivos de core* (ECP), los cuales permiten tratar a los electrones de capas internas como si fueran un potencial promedio en vez de partículas reales. Para especificar un ECP de un centro atómico dado, necesitamos incluir: el número de electrones de core que son sustituidos por ECP. mientras que, para el resto de los electrones, los de valencia, uno tiene que proporcionar las funciones de base. Estos son conjuntos de bases especiales optimizadas para el uso específico de ECP.

El uso de potenciales de core efectivo (ECP) para reemplazar a los electrones de core ha tenido

bastante éxito para el tratamiento de los metales de transición. En previos trabajos [60] se ha definido que los orbitales de valencia de los metales de transición de la primera serie sean los orbitales: 3d, 4s y 4p; para la segunda serie, los orbitales 4d, 5s y 5p, mientras que para la tercera serie, 5d, 6s y 6p son los orbitales de valencia. Los orbitales de core que se reemplazan por potenciales efectivos son:

Primera serie de transición: $\dots 3s^2 3p^6 \equiv [Ar]$

Segunda serie de transición: $\dots 3d^{10} 4s^2 4p^6 \equiv [Kr]$

Tercera serie de transición: $\dots 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} \equiv [Xe] 4f^{14}$.

El esfuerzo involucrado en cálculos de tipo Dirac-HF de moléculas que contienen átomos pesados ($Z > 36$) ha restringido sus aplicaciones más allá de especies diatómicas o moléculas poliatómicas. Los efectos relativistas en estos átomos suelen ser importantes, por esta razón, se han desarrollado varios enfoques para reemplazar a los electrones de core por un potencial efectivo y por lo tanto reducir los cálculos computacionales, la mayoría buscando reproducir a los cálculos *ab initio* que usan todos los electrones, en el sentido de obtener (1) las mismas energías y distribuciones espaciales de los orbitales de valencia, (2) curvas de energía potencial del estado basal y estados excitados de una molécula, (3) geometrías y energías relativas de varias estructuras moleculares. La calidad global de las superficies de energía potencial y las energías calculadas a partir de ECPs no difieren significativamente de cálculos que usan todos los electrones. No obstante, en ciertos casos el uso de ECP no garantiza una representación fiable de estos cálculos. Además, pueden surgir ambigüedades respecto a que electrones pueden ser tratados como orbitales de core para ser reemplazados por el ECP, y cuales electrones deben ser tratados explícitamente como electrones de valencia.

El procedimiento empleado para generar los ECPs siguen el método básico descrito por Kahn y Truhlar (para el caso no relativista) [61], por Kahn y Cowan (para el caso relativista) [62].

ECP (Effective Core Potentials), Hay-Wadt MB (n+1) [63]

Los pseudo-potenciales de Hay-Wadt ($n + 1$) incluyen una capa extra de electrones más allá de la que tradicionalmente son disponibles en los pseudo-potenciales. Por ejemplo, en el átomo de potasio ($K : [Ne]3s^23p^64s^1$) los electrones en $3s$ y $3p$ no se incluyen en el core, como lo estarían en otros ECP [64].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Robinson, Elmer.; Robbins, R. C. *Journal of the Air Pollution Control Association* **1970**, *20* (4), 233-235.
- [2] Menon, P. G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1021–1046.
- [3] Matsumoto, S. I. *Catal. Today* **2004**, *90*, 183-190.
- [4] Happel, M.; Lykhach, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (20), 10959–10967.
- [5] Happel, M., Luckas, N., Vines, F., Sobota, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 479–491.
- [6] Campbell, M. L.; Hooper, K. L.; Kolsch, E. J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 7–12.
- [7] McClean, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8723–8729.
- [8] McClean, R. E.; Norris, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2489–2497.
- [9] Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Vines, F. *Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6685–6689.
- [10] Schlereth, T. W.; Hedhili, M. N.; Yakshinskiy, B. V. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20895–20905.
- [11] Liu, X.; Wang, X.; Wang, Q.; Andrews, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9823–9832.
- [12] Wang, X. F.; Andrews, L.; Marsden, C. *J. Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6888–6895.
- [13] Andrews, L. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 123–132.
- [14] Wang, X.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8934–8941.
- [15] Ozin, G. A.; Garcia, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3099.
- [16] Andrews, L.; Citra, A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 885.
- [17] Pimentel, G. *J. Chern. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [18] Becker, E.; Pimentel, G. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 224.
- [19] Becker, E.; Pimentel, G. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 486.
- [20] Reedy, G.; Ettinger, D.; Schneider, J. *Anal. Chem.* **1985**, *57* (8), 1602–1609.
- [21] Torres, A. E.; Méndez, O.; Colmenares F. *RSC Advances* **2013**, *3*, 11607.
- [22] Cho, H.; Andrews, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *16*, 2537–2549.

- [23] Torres, A. E.; Castro, G.; Pablo-Pedro, R.; Colmenares, F. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35* (11), 883-890.
- [24] Schrödinger, E. *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1049.
- [25] P. A. M. Dirac. *Principios de mecánica cuántica*. Ediciones Ariel, 1968.
- [26] A. Szabo y N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dober, New York, 1996.
- [27] Ira N. Levine, *Fisicoquímica Vol 2.*, (5a edición). Mc Graw Hill. España, 2004.
- [28] R. K. Prasad, *Quantum Chemistry*, (4th ed.). New Age Science Limited, U.K. 2010.
- [29] Slater J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 210.
- [30] T. Engel, P. Reid, *Química Física*. PEARSON EDUCATION S. A., Madrid, 2006.
- [31] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, (2nd ed.). John Wiley & Sons. England, 2004.
- [32] J. P. Lowe, *Quantum Chemistry*, (3rd ed.). Elsevier Academic Press. London, 2006.
- [33] Roothaan, J. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1445.
- [34] Löwdin, P. *Advances in Chemical Physics* **1959**, *vol. 2*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [35] Sinanoğlu, O. *Proc. R. Soc. Lond.* **1961**, *260*, 379-392.
- [36] Sinanoğlu, O. *Phys. Rev.* **1969**, *181*, 42.
- [37] Nesbet, R. K. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1955**, *230* (1182), 312-321.
- [38] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2001.
- [39] Szalay, P. G. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (1), 108-181.
- [40] Igawa, A.; Yeager, D. L. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5388.
- [41] Roos, B.; Malmqvist, P. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155* (2), 189-194.
- [42] Roos, B.; Taylor, P. *Chem. Phys.* **1980**, *48* (2), 157-173.
- [43] Roos, B.; Andersson, K.; Malmqvist, P. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (14), 5483-5488.
- [44] Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1979**, *16*, 225-241.
- [45] Pople, J. A.; Binkley, J. S. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 1-19.
- [46] Bartlett, R. J.; Shavitt, I. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *50* (2), 190-198.

- [47] J. W. S. Rayleigh, *The Theory of Sound*. London and New York 1984, vol. 1, 113.
- [48] E. Schrödinger, *Collected papers on Wave Mechanics*. London and Glasgow 1928, 64.
- [49] Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *12*, 149–163.
- [50] Peter, P.; Saebø, S. *Theoretica chimica acta* **1986**, *69* (5), 357–368.
- [51] Hirao, K. *Chemical physics letters* **1992**, *190* (3), 374–380.
- [52] Van Dam, H.; Van Lenthe, J. H.; Pulay, P. *Molecular Physics* **1998**, *93* (3), 431–439.
- [53] Rintelman, J. M.; Adamovic, I.; Varganov, S.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 44–105.
- [54] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [55] Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [56] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.1*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2009**.
- [57] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- [58] Helgaker, T. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & sons, LTD. The Atrium, Southern Gate, Chichester, 2000.
- [59] McQuarrie, D. A. *Physical Chemistry: A molecular Approach*. University Science Books.

Sausalito, California, 1997.

[60] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

[61] Kahn, L. R.; Baybutt, P.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 3826.

[62] Kahn, L. R.; Cowan, R. H.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2368.

[63] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

[64] Kahn, L. R.; Goddard III, W. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2685.