



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN
 $Zr + CH_3CH_3$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO

P R E S E N T A
ALEJANDRO AVILÉS SÁNCHEZ



MÉXICO, D. F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Luis Alberto Vicente Hinestroza

VOCAL: Carlos Amador Bedolla

SECRETARIO: Fernando Colmenares Landín

1er. SUPLENTE: Carlos Federico Bunge Molina

2do. SUPLENTE: Tomás Rocha Rinza

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:

Alejandro Avilés Sánchez

Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio teórico de la interacción $Zr(^3F) + CH_3CH_3$ a nivel CASSCF-MRMP2/Def2-TZVP en el que se aplicó un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales, con la finalidad de explicar la distribución y multiplicidad de espín de los productos detectados experimentalmente en condiciones de aislamiento matricial. El mecanismo de reacción planteado consiste en la formación de las especies radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ en una primera etapa, y su posterior recombinación como resultado de las condiciones de confinamiento matricial en un proceso subsecuente. De esta manera, sobre la base de dicho enfoque, se puede explicar tanto la distribución de productos detectada a nivel experimental como la multiplicidad de espín asignada a los mismos (con la particularidad de que la multiplicidad de espín que exhiben algunos productos, difiere de la que presentan los reactivos que les dieron origen), sin considerar cruces entre las superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.

Los resultados obtenidos del presente estudio son consistentes con las determinaciones experimentales en condiciones de aislamiento matricial, ya que las trayectorias de reacción de mínima energía calculadas conducen a los productos detectados experimentalmente, el hidruro $ZrH - CH_2CH_3$ con multiplicidad de espín triplete y el dihidruro metalociclopropano $ZrH_2-(CH_2)_2$ que muestra multiplicidad singulete.

No se logró determinar alguna trayectoria de reacción vinculada con el estado electrónico singulete asociado con el complejo trihidruro $ZrH_3-CH=CH_2$ informado a nivel experimental en condiciones de aislamiento matricial. No obstante, la estabilidad de $ZrH_3-CH=CH_2(S)$ queda confirmada toda vez que la energía obtenida para esta estructura se encuentra por debajo de los reactivos en su estado fundamental.

Índice general

1. Introducción	8
1.1. Método de aislamiento matricial para el estudio de especies químicas inestables .	9
1.1.1. Co-condensación de dos reactivos por el método de aislamiento matricial	11
1.2. Reacción de átomos de Zr con CH_3CH_3 en condiciones de aislamiento matricial	13
1.2.1. Objetivo	14
2. Marco Teórico	15
2.1. Química Cuántica	15
2.2. Mecánica Cuántica Molecular	15
2.2.1. Postulados de la mecánica cuántica y consideraciones iniciales	16
Estados mecanocuánticos y observables	16
Evolución temporal de un estado cuántico	20
2.2.2. Construcción de Operadores Hamiltonianos	21
2.2.3. El Hamiltoniano Molecular	24
La Aproximación de Born-Oppenheimer	24
2.2.4. Métodos Aproximados para Estados Estacionarios	27
El Principio de Variaciones	28
El Método Variacional Lineal	30
Teoría de Perturbaciones Rayleigh-Schrödinger	34
2.2.5. Sistemas Multielectrónicos	39
Antisimetría y Principio de Exclusión de Pauli	39
Sistemas Multielectrónicos y Determinantes de Slater	42
Acoplamiento de Momento Angular	47
2.2.6. Técnicas Computacionales para Sistemas Multielectrónicos usando Fun- ciones de Configuración de Estado	53
Teoría de Hartree-Fock para Sistemas de Capa Cerrada	54
Teoría Hall-Roothaan CLOA-OM-SCF para sistemas de capa cerrada . .	61
Ecuaciones de Campo-Autoconsistente (SCF)	63
Deficiencias de la Teoría de Hartree-Fock	65
2.2.7. Más allá de la Teoría de Hartree-Fock	67
Correlación Electrónica	67
Interacción de Configuración	67
Teoría Multiconfiguracional SCF	71

Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset	73
Selección del Espacio de Configuraciones	76
Teoría de Perturbaciones Multirreferencial Møller-Plesset (MRMP2)	77
3. Hipótesis	78
4. Metodología	80
5. Resultados y discusión	81
5.1. Localización de puntos estacionarios en el sistema $Zr + CH_3CH_3$	81
5.2. Viabilidad de formación de radicales	84
5.3. Recombinación de radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$	89
5.4. Evolución del estado electrónico asociado con la especie $ZrH - CH_2CH_3(S)$ a través de la trayectoria de reacción singulete	92
5.5. Posible mecanismo de reacción adicional en estado triplete a eteno	96
6. Conclusiones	98
6.1. Perspectivas	99
A. Operadores	100
A.1. Operadores Lineales	100
A.1.1. Álgebra de Operadores Lineales	101
A.1.2. Operadores Hermitianos	103
B. Conjunto de Funciones de Base	104
B.1. Elección de Funciones Primitivas	105
B.2. Procedimientos de Contracción	110

Introducción

La activación del enlace carbono-hidrógeno del etano por el átomo de zirconio tiene relevancia en el estudio y desarrollo de nuevos compuestos de este metal de transición, mismos que pueden ser empleados como **catalizadores** de olefinas a nivel industrial. Estos catalizadores pueden ser altamente selectivos y eficaces.

Debido al alto potencial económico y significación ambiental de este tipo de procesos, las reacciones en fase gaseosa de los átomos de metales de transición con pequeñas moléculas, representan sistemas modelo atractivos para investigar tanto experimental como teóricamente.[1]

Recientemente, se han estudiado las reacciones de átomos de metales de transición obtenidos mediante ablación láser con algunas moléculas pequeñas, tales como el acetonitrilo, el etano y moléculas de halometanos, mediante espectroscopia de infrarrojo en **condiciones de aislamiento matricial**¹ a bajas temperaturas.[1-3] En general, los productos detectados principalmente son los que resultan de la inserción del centro metálico en un enlace carbono-carbono, carbono-halógeno o carbono-hidrógeno, así como carbenos y carbinos formados a partir de estos productos de inserción. Es importante resaltar que en general, los productos detectados exhiben una **multiplicidad de espín** diferente a la de los reactivos que les dieron origen. Cabe señalar que los productos obtenidos en estas condiciones de confinamiento, usualmente son diferentes de los detectados en experimentos en fase gaseosa y, en su caso, de los productos previstos por cálculos químico-cuánticos para las interacciones simples.² Por ejemplo, los productos detectados por Soorkia *et. al.* para la interacción $Zr + CH_3F$ en una expansión supersónica pueden ser asociados con las especies radicales $ZrF\cdot$ y $CH_3\cdot$ [4]. Por otra parte, para esta misma reacción en condiciones de aislamiento matricial Cho y Andrews obtuvieron las especies insertadas CH_3Zr-F y $CH_2=ZrHF$. [1]

Con la finalidad de analizar los factores que pueden determinar las diferentes distribuciones de productos encontradas para este tipo de reacciones en fase gas y en aislamiento matricial, así como la diferente multiplicidad de espín que exhiben los productos con respecto a los reactivos, se ha llevado a cabo previamente el estudio teórico de las interacciones $Ru + CH_{4-n}F_n$ ($n = 1 - 4$) y de las interacciones $Zr + CH_3F$ y $Zr + CH_3CN$. [5] Los resul-

¹La técnica de aislamiento matricial consiste en la dispersión de un material químicamente reactivo en un gran exceso de una sustancia inerte sólida (la matriz) a una temperatura lo suficientemente baja para retardar o impedir la difusión de las moléculas reactivas. Más adelante se discutirá con detalle el método de aislamiento matricial (sección 1.1).

²Los cálculos teóricos suelen realizarse sin modelar explícitamente el medio de confinamiento.

1.1. MÉTODO DE AISLAMIENTO MATRICIAL PARA EL ESTUDIO DE ESPECIES QUÍMICAS INESTABLES

tados que se desprenden de estos estudios han permitido plantear un *modelo de dos reacciones secuenciales* que consiste en la formación de especies radicales a partir de los reactivos en una primera etapa, y su posterior recombinación en una segunda etapa como consecuencia de las condiciones de confinamiento. Dicho modelo, ha permitido explicar tanto la distribución de productos detectada a nivel experimental, como la diferente multiplicidad de espín que exhiben los mismos respecto de los reactivos para estas interacciones en aislamiento matricial. La ventaja de este esquema sobre otros modelos utilizados previamente para la descripción de este tipo de interacciones, radica 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 series, para las cuales no se espera que este tipo de interacciones sean significativas. De hecho, previamente Y. Xiao *et. al.* han estudiado teóricamente la interacción $Zr + CH_3CH_3$ propuesta en el presente trabajo.[6] Sobre la base de su estudio, estos autores plantean un perfil de reacción que implica el cruce de dos canales de reacción de distinta multiplicidad de espín, propuesto con la finalidad de explicar la multiplicidad de espín asignada a los productos.³ Sin embargo, mientras que este tipo de cruces pueden ser importantes para describir aquellas interacciones en las que participan átomos pesados (átomos de la tercera serie de transición, lántanidos y actínidos, por ejemplo), no se espera que tengan un papel relevante en sistemas en los que participan átomos de la primera y segunda series de transición.

1.1. Método de aislamiento matricial para el estudio de especies químicas inestables

El término **aislamiento matricial** fue acuñado por George Pimentel y George Porter[7], pioneros en este campo. Pimentel destinó este término para referirse a un método en el cual un sustrato se mezcla con un gran exceso de un material gaseoso no reactivo (usualmente un gas noble) y se condensa sobre una superficie cuya temperatura es suficientemente baja para asegurar la solidificación rápida del material. De esta manera, se consigue obtener una muestra en la que (idealmente), cada molécula de sustrato se inmoviliza en una cavidad rodeada por una o más capas de material inerte y por lo tanto, se encuentra *aislada* de las otras moléculas del sustrato en una *matriz* del material no reactivo.

En el transcurso del tiempo, el término aislamiento matricial llegó a ser aplicado en un sentido amplio, que abarca una enorme gama de técnicas en las que las moléculas huésped son atrapadas en materiales rígidos, y este confinamiento impide su difusión. Tales materiales pueden ser, por ejemplo, cristales, zeolitas o arcillas, polímeros, vidrios de ácido bórico y criptandos. Sin embargo, más relevantes en el contexto actual son estudios de intermediarios reactivos en soluciones a muy bajas temperaturas referidos como *experimentos espectroscópicos a baja temperatura en soportes rígidos*. [8] Tales experimentos han proporcionado valiosa información espectroscópica sobre muchos tipos de intermediarios reactivos (carbocationes, carbaniones, radicales libres, iones radicales, carbenos, silenos, nitrenos, etc.) En el presente trabajo se considera el término de aislamiento matricial en el sentido «convencional», que se resume en el esquema de la figura 1.1.

³Para la interacción $Zr + CH_3CH_3$ en condiciones de aislamiento matricial, la multiplicidad de espín de algunos productos detectados a nivel experimental difiere de la que presentan los reactivos.

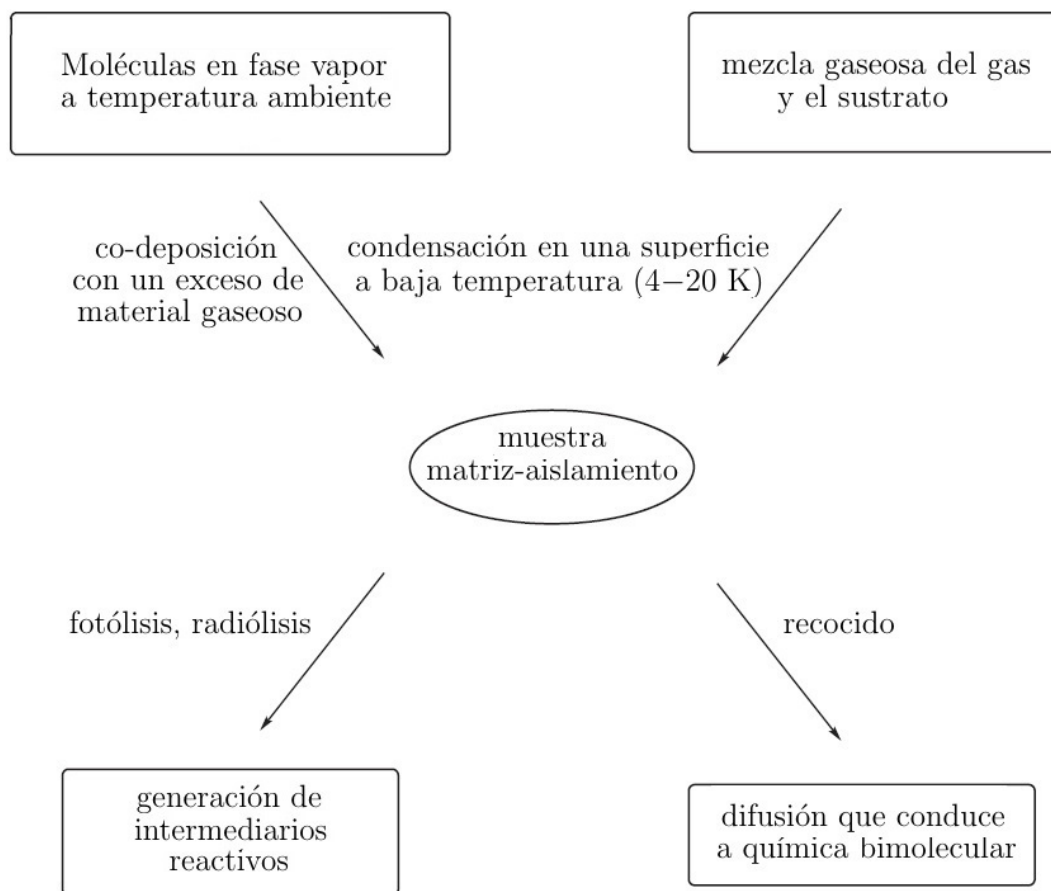


Figura 1.1: *Esquema simplificado del método de aislamiento matricial. Esta técnica permite atrapar moléculas activas en una matriz sólida de material inerte, cristalino o vítreo. Si la temperatura es suficientemente baja, la matriz inhibe la difusión de las moléculas atrapadas, manteniendo así las moléculas activas efectivamente inmóviles en un medio ambiente no reactivo.*[9]

Cuando se requiere estudiar especies químicas que tienen un tiempo de existencia extremadamente corto en condiciones ambientales, se tienen básicamente dos opciones: se les detecta muy rápidamente; es decir, inmediatamente después de su formación (que puede ser un lapso tan corto como algunos femtosegundos); o bien, se puede intentar atraparlas en circunstancias donde pueden ser estudiadas en un lapso mayor utilizando herramientas espectroscópicas convencionales. Los dos métodos son complementarios, en el sentido que las técnicas de resolución temporal proporcionan *información cinética*, pero a menudo a expensas de detalle espectroscópico; mientras que las investigaciones bajo *condiciones estables*, pueden dar una información mucho más detallada de la estructura electrónica y molecular de los compuestos intermediarios reactivos.

La transferencia de estas especies inestables de su *entorno natural* (donde se forman los intermediarios en el camino de reacción que conecta a reactivos y productos) a un *ambiente artificial*, puede modificar las propiedades de los intermediarios reactivos. Por esta razón, se emplean sustancias no reactivas, como neón o argón para disminuir este tipo de efectos no deseados.

En virtud de lo discutido anteriormente, por lo general se trata de crear un ambiente que ofrezca una mínima interacción con el intermediario reactivo. Sin embargo, esto no siempre puede conseguirse con disolventes congelados.⁴ Por esta razón, los gases nobles, especialmente neón y argón, son claramente las mejores opciones, aunque en muchos casos se eligen gases nobles más pesados, nitrógeno, metano, u otros gases moleculares inertes.[10]

La espectroscopia vibracional puede proporcionar información estructural importante que complementa la obtenida por espectroscopía UV-Vis. Esto crea la motivación de generar intermediarios reactivos en un medio que permita su observación en el infrarrojo (IR).[9] Debido a que todos los gases atómicos y diatómicos homonucleares son totalmente transparentes en el IR (y en la mayoría de los casos, también en el UV-Vis), representan opciones ideales desde el punto de vista espectroscópico como materiales gaseosos inertes para usarse en aislamiento matricial. En realidad, estos materiales tienen la ventaja adicional de que ofrecen generalmente mucha mayor resolución espectral (es decir, bandas más estrechas) que disolventes congelados.

Una tercera ventaja que tiene el aislamiento matricial sobre disolventes congelados es que los compuestos intermedios reactivos no necesariamente deben ser generados *in situ*,[11] sino que pueden producirse por pirólisis al vacío o en procesos de plasma antes de su enfriamiento rápido con el exceso de gas inerte en la superficie fría. Por supuesto, esto aumenta la gama de productos intermedios reactivos a investigar, más allá de aquellos que requieren fotólisis o alguna forma de radiólisis para su formación.

Por último, ya que se necesitan temperaturas muy bajas para solidificar la muestra (material gaseoso y sustrato), las especies intermediarias pueden generarse en procesos unimoleculares activados térmicamente. En dichos procesos (que pueden ser también accionados por el exceso de energía impartido a los intermediarios incipientes en su formación por fotólisis o radiólisis), las especies se reorganizan o fragmentan espontáneamente para estabilizarse incluso a temperaturas del orden de 77 K.[9]

1.1.1. Co-condensación de dos reactivos por el método de aislamiento matricial

Este método ha sido utilizado con mucho éxito por numerosos grupos de investigación, especialmente en el campo de la química inorgánica y organometálica.[7] Típicamente, un haz de átomos metálicos, generado por evaporación a partir de un horno de alta temperatura (celda de Knudsen), o por ablación láser, es alimentado con un haz de material gaseoso inerte mezclado con un compuesto cuyo aducto con el átomo de metal está dirigido a la formación del intermedio reactivo. Por ejemplo, el grupo de investigación de Andrews ha hecho en los últimos años estudios de co-condensación con una gran variedad de átomos de metales de transición y clusters, obtenidos a través de ablación láser, con H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O , NO , o vapor de S . [8]

Los aspectos técnicos y equipamiento en estos experimentos son muy simples. Se requiere

⁴Los disolventes congelados tienen la desventaja de que usualmente son opacos en regiones anchas del infrarrojo (IR) y parte de la gama espectral UV.

de una cámara de alimentación al vacío por la cual se puede introducir una varilla giratoria (objetivo) fabricada del material metálico deseado (ver figura 1.2). A través de un puerto separado, un láser emite pulsos centrados en este objetivo. La varilla gira lentamente para exponer una nueva parte de la superficie del objetivo a pulsos sucesivos.⁵ Al iluminar la superficie del objetivo, los pulsos de radiación electromagnética producen un haz de átomos metálicos en su estado fundamental. Tanto el flujo de fotones como el del haz de átomos de metal, son variados con la potencia del láser.

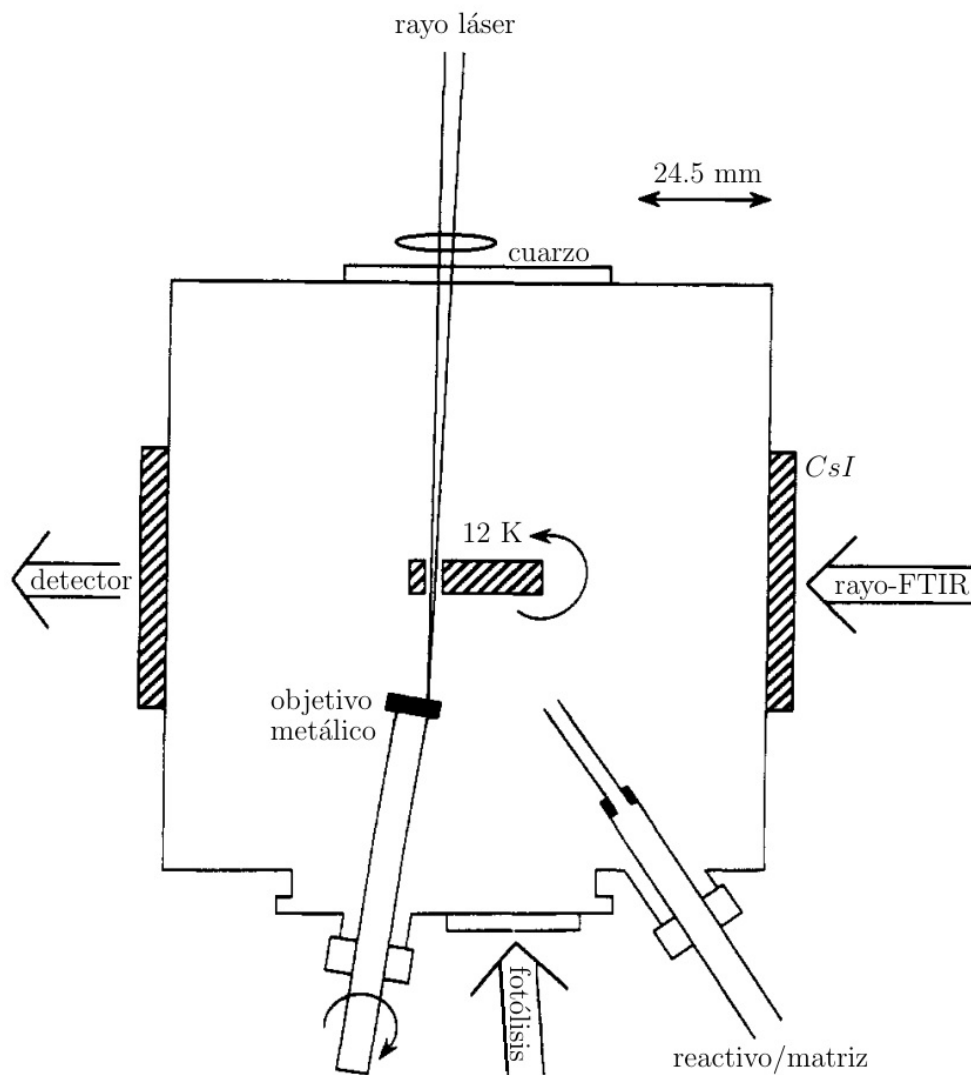


Figura 1.2: Esquema del aparato empleado en el estudio de co-condensación de dos reactivos por aislamiento matricial. Se aprecian en el diagrama esquemático: el objetivo metálico, la corriente de reactivo, la ventana fría y los rayos de luz utilizados para la ablación con láser de átomos metálicos.[9]

En los estudios de co-condensación de dos reactivos por el método de aislamiento matricial, la espectroscopia infrarroja es, con mucho, la herramienta más empleada en la investigación de

⁵El giro permanente de la varilla evita formaciones indeseables en la superficie del objetivo, mismas que hacen más propensa la generación de clusters.

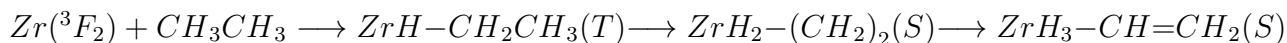
las especies formadas.

1.2. Reacción de átomos de Zr con CH_3CH_3 en condiciones de aislamiento matricial

Cho y Andrews, han estudiado previamente la interacción de átomos de Zr con CH_3CH_3 mediante el diseño experimental de co-condensación de dos reactivos por el método de aislamiento matricial.[12] Los átomos de Zr obtenidos mediante ablación con láser fueron codepositados junto con vapor reactivo de CH_3CH_3 diluido en argón sobre la superficie de una ventana de CsI enfriada a 8 K. Las especies generadas durante la reacción fueron congeladas en la matriz de Ar .

De acuerdo con la referencia [12], se observaron tres conjuntos de absorciones características en el IR asociadas con los principales productos de la reacción:⁶ el complejo de inserción ($ZrH-CH_2CH_3$), el dihidruro metalociclopropano de zirconio [$ZrH_2-(CH_2)_2$] y el complejo trihidruro ($ZrH_3-CH=CH_2$). Además, la absorción en el IR del producto aislado de fotólisis radical etilo ($CH_3CH_2\cdot$) se observa a 531 cm^{-1} . En particular, las fuertes absorciones observadas de estiramiento metal-hidrógeno muestran que la inserción del átomo metálico al enlace $C-H$ del etano ocurre fácilmente y, subsecuentes migraciones de hidrógeno conducen a los complejos dihidruro y trihidruro. Las estructuras de $ZrH-CH_2CH_3$, $ZrH_2-(CH_2)_2$ y $ZrH_3-CH=CH_2$ tienen simetrías C_1 , C_{2v} y C_S , respectivamente (figura 1.3). El producto de inserción tiene un estado fundamental con multiplicidad de espín triplete, mientras que los dos productos restantes tienen un estado fundamental singulete.

De acuerdo con estos autores, los productos $ZrH-CH_2CH_3(T)$, $ZrH_2-(CH_2)_2(S)$ y $ZrH_3-CH=CH_2(S)$, son 25, 48 y 44 kcal/mol, respectivamente, más estables que los reactivos $Zr(^3F)+CH_3CH_3$. Este estudio sugiere que la reacción del Zr con el etano en condiciones de aislamiento matricial, puede proceder de acuerdo con el siguiente perfil de reacción:



Se cree que la primera especie en formarse en la reacción de átomos de zirconio con moléculas de etano es el complejo de inserción y posteriormente, migraciones de hidrógeno al centro metálico generan los productos dihidruro y trihidruro. Concretamente, la formación del producto más estable, el dihidruro metalociclopropano de zirconio [$ZrH_2-(CH_2)_2$] implica una migración $\beta-H$.

La trayectoria de reacción propuesta por los autores supone la existencia de un cruce entre las superficies de energía potencial correspondientes a estados de distinta multiplicidad.

⁶Para apoyar la asignación de las bandas espectroscópicas con los posibles productos de la reacción, los autores realizaron cálculos teóricos tipo DFT.

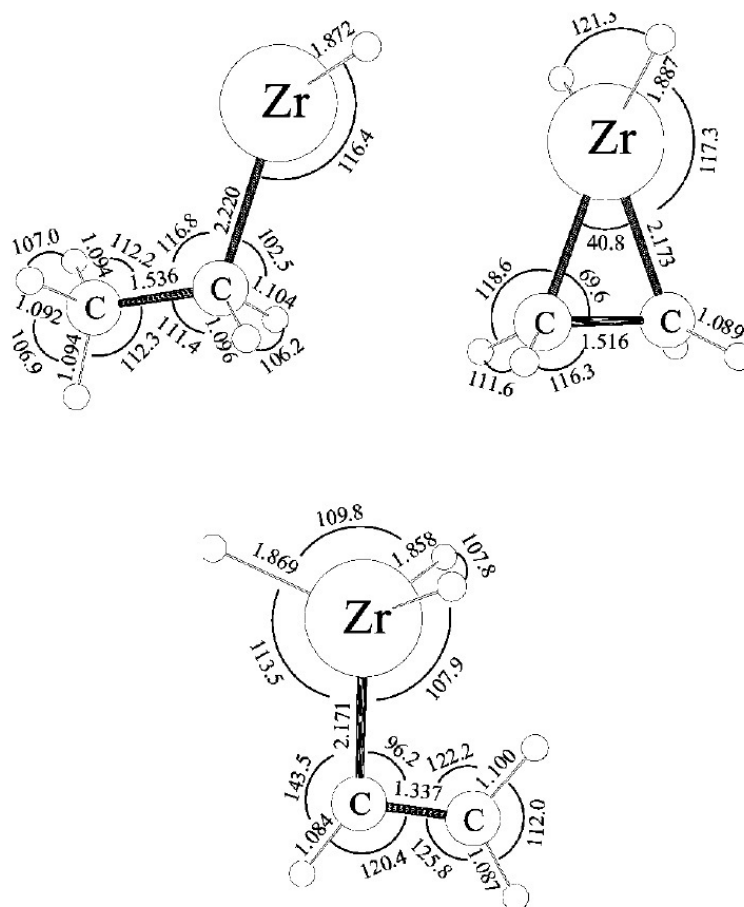


Figura 1.3: Estructuras de $ZrH-CH_2CH_3$, $ZrH_2-(CH_2)_2$ y $ZrH_3-CH=CH_2$ optimizadas a nivel $B3LYP/6-311++G(3df,3pd)/SDD$. [12]

1.2.1. Objetivo

El objetivo general planteado en el presente proyecto consiste en llevar a cabo un estudio teórico de la interacción $Zr(^3F) + CH_3CH_3$ con la finalidad de apoyar las investigaciones experimentales antes mencionadas. En particular, se analizará la viabilidad de utilizar un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales, con la intención de explicar la distribución y multiplicidad de espín de productos detectados experimentalmente en condiciones de aislamiento matricial, sin necesidad de considerar un cruce entre trayectorias de reacción de distinta multiplicidad de espín.

Marco Teórico

2.1. Química Cuántica

Los fenómenos que ocurren en los procesos químicos no se pueden entender con profundidad sin una clara comprensión de los principales conceptos de la **mecánica cuántica**, la descripción más fundamental de la materia que actualmente poseemos. Lo mismo es cierto para prácticamente todas las técnicas espectroscópicas que ahora son tan importantes para investigaciones sobre composición y estructura químicas. La mecánica cuántica provee las leyes que gobiernan la conducta de las partículas microscópicas tales como electrones y núcleos. Por tanto, desde un punto de vista fundamental, toda la química se rige por las leyes de la mecánica cuántica. Si queremos entender la química al nivel fundamental de los electrones, átomos y moléculas, tenemos que entender la mecánica cuántica. Nuestra comprensión actual del enlace químico, de los fenómenos espectrales, reactividades moleculares y otros numerosos problemas químicos, descansa en gran medida en nuestros conocimientos sobre el comportamiento detallado de los electrones en los átomos y moléculas.

La aplicación de los principios de la mecánica cuántica a problemas de interés químico constituye la **química cuántica** y ha revolucionado el campo de la química. El sustancial progreso que la química cuántica ha tenido en años recientes se debe esencialmente, al advenimiento del extraordinario poder computacional de los ordenadores modernos, que ha hecho de los cálculos mecano-cuánticos una herramienta válida para ayudar a responder una amplia variedad de interrogantes de interés químico. Hoy en día, la química cuántica se aplica a problemas como la hidratación de iones en disolución, catálisis en superficies, estructuras y energías de intermedios de reacción, y conformaciones de las moléculas biológicas. En muchos casos, los cálculos teóricos no pueden dar respuestas definitivas, pero frecuentemente son suficientemente buenos como para permitir una interacción fructífera entre teoría y experimento.

2.2. Mecánica Cuántica Molecular

El primer objetivo del marco teórico es obtener una sólida comprensión de estructura atómica y molecular. En algún momento de la historia se pensó que el movimiento de los átomos y partículas subatómicas podría describirse utilizando la *física clásica* que comprende la mecánica

clásica (*newtoniana*), la teoría de Maxwell de la electricidad, magnetismo y radiación electromagnética, la termodinámica y la teoría cinética de los gases. La mecánica clásica describe satisfactoriamente el movimiento de sistemas que pertenecen a la experiencia macroscópica corriente como objetos comunes y planetas. Sin embargo, hacia finales del siglo XIX la evidencia experimental acumulada mostró que la mecánica clásica fracasa cuando se aplica a partículas tan pequeñas como son los electrones. Los conceptos y ecuaciones apropiadas para describir este tipo de sistemas microscópicos fueron descubiertos hasta la década de 1920. En esta sección introducimos esta nueva mecánica, llamada mecánica cuántica.

Los conceptos de la mecánica cuántica son utilizados por los químicos computacionales en estudios teóricos de reactividad y estructura molecular.

2.2.1. Postulados de la mecánica cuántica y consideraciones iniciales

La mecánica cuántica posee un conjunto de cinco postulados (algunos de los cuales serán discutidos en esta sección), que forman la estructura básica de la teoría. Estos postulados proporcionan un marco conceptual y matemático que es notablemente diferente al de la mecánica clásica en muchas maneras. Sin embargo, sobre la base de dichos postulados, esta teoría logra dar explicación para los resultados aparentemente contradictorios de los experimentos que hicieron fracasar a la mecánica clásica.

Aunque hay varias formulaciones de la teoría cuántica, utilizaremos la *interpretación de Copenhague*, que parece haber ganado la aceptación más amplia hasta este momento. Se ha optado por presentar un conjunto de postulados de la mecánica cuántica suficientes para el entedimiento de los conceptos que involucran estructura atómica y molecular. Los conceptos importantes que son desarrollados son los de *estado* y *observables*.

El Postulado I versa sobre la descripción del *vector de estado* o *función de estado*. El Postulado II define la relación entre cantidades observables y operadores hermitianos, y el Postulado III describe la evolución temporal de un estado cuántico.

Estados mecanocuánticos y observables

Si se trata con un sistema⁷ que tiene n grados de libertad que se especifica por las n *coordenadas de posición generalizadas*⁸ q_1, q_2, \dots, q_n , entonces el estado mecano-cuántico del sistema viene dado por el postulado I.

Postulado I. *El estado de un sistema mecanocuántico al tiempo t , que contiene n grados de libertad, se especifica completamente por una **función de onda** normalizada (**vector de estado** o **eigenfunción**).*

⁷Un "sistema" para nuestros propósitos será tomado como un átomo, una molécula, un conjunto de átomos y moléculas, o en general, cualquier colección de núcleos y electrones.

⁸Las coordenadas que se tratarán aquí serán coordenadas espaciales y de espín, el uso de coordenadas de posición generalizadas proporciona un medio conveniente de la inclusión de ambos casos.

$$|\Psi_t\rangle(q_1, q_2, \dots, q_n) \equiv \Psi_t(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (2.1)$$

A menos que se especifique lo contrario, se asume la normalización a la unidad, es decir:

$$\langle \Psi_t | \Psi_t \rangle = \int \cdots \int \Psi_t^*(q_1, q_2, \dots, q_n) \Psi_t(q_1, q_2, \dots, q_n) d\tau_1 \cdots d\tau_n = 1 \quad (2.2)$$

donde se toma la integración sobre todas las coordenadas espaciales y de espín. Así, cada estado está representado por un vector normalizado en el *espacio de Hilbert*.⁹ Antes de discutir las implicaciones de este postulado, debemos aclarar el significado de varios puntos. En primera, el tiempo t ha sido señalado, y aparece como una variable independiente. Esto se ha hecho por varios motivos. En principio, se ha señalado así para hacer hincapié en la distinción que debe hacerse entre la mecánica cuántica y la mecánica clásica. En particular, las coordenadas espaciales generalizadas q_1, q_2, \dots, q_n son independientes del tiempo en mecánica cuántica, mientras que están consideradas como funciones del tiempo en mecánica clásica. Por lo tanto, podemos pensar que la dependencia del tiempo en mecánica cuántica ocurre paraméricamente, es decir, dado que el sistema cuántico evoluciona en el tiempo (pasa de un estado a otro en el t), éste es descrito por una función de estado diferente en el espacio de Hilbert para cada instante de tiempo. Además, el uso de un símbolo especial para el tiempo t implica que para discusiones no relativistas (que es el enfoque que se empleará en este trabajo), la variable tiempo se tratará de una manera particular. Este "tratamiento especial" del tiempo será más evidente cuando la *ecuación de Schrödinger* se introduzca en el Postulado III, donde t aparece de un modo bastante diferente al de las otras variables.¹⁰ Teniendo estas distinciones en mente, a veces es conveniente considerar al tiempo como una de las variables:

$$\Psi_t(q_1, q_2, \dots, q_n) \equiv \Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t) \quad (2.3)$$

La implicación más importante que surge del Postulado I es que toda la información posible que se puede conocer acerca de un sistema cuántico particular al tiempo t debe estar contenida en la función de onda. Sin embargo, el Postulado I no dice cómo ha de ser extraída esta información del vector de estado.

Dado que el vector de estado es una construcción matemática, no es necesario (ni obvio) que sea directamente medible. De hecho, dado que puede tomar valores positivos y negativos,

⁹La mecánica cuántica se formula en función de un espacio vectorial de infinitas dimensiones llamado *espacio de Hilbert* (representado simbólicamente por \mathcal{H}); \mathcal{H} es un espacio vectorial lineal y completo, tal que la ecuación (2.2) es una integral convergente. En \mathcal{H} los vectores no son segmentos orientados, como en el espacio tridimensional \mathcal{E}_3 , sino funciones complejas de variables reales. El espacio de Hilbert se define para incluir no sólo funciones de onda que corresponden a operadores que tienen un espectro de valores propios discreto, sino también funciones de onda que corresponden a operadores que tienen espectros de valores propios continuos.

¹⁰Es posible formular una teoría relativista de la mecánica cuántica en la cual, todas las variables (incluyendo el tiempo) reciben el mismo tratamiento matemático, tal enfoque no será considerado en este texto.

no esperaríamos que el propio vector de estado Ψ representara una cantidad física en particular. La interpretación de Ψ se toma a través del siguiente corolario (algunas veces llamado el **Postulado de Born**):

Corolario: La probabilidad P , de medir una partícula asociada con un vector de estado $\Psi_t(q_1, q_2, \dots, q_n)$ en la región infinitesimal del espacio entre q_1, q_2, \dots, q_n y $q_1 + dq_1, q_2 + dq_2, \dots, q_n + dq_n$ está dada por:

$$P(q_1, q_2, \dots, q_n) dq_1 dq_2 \cdots dq_n = \Psi_t^*(q_1, q_2, \dots, q_n) \Psi_t(q_1, q_2, \dots, q_n) dq_1 dq_2 \cdots dq_n \quad (2.4)$$

$$= |\Psi_t(q_1, q_2, \dots, q_n)|^2 dq_1 dq_2 \cdots dq_n \quad (2.5)$$

en la ecuación anterior, $|\Psi_t(q_1, q_2, \dots, q_n)|^2$ se conoce como **densidad de probabilidad**. Esta definición es consistente con la condición de normalización introducida en el Postulado I, es decir, la probabilidad de encontrar a la partícula en algún lugar de todo el espacio, es igual a uno. Una probabilidad igual a la unidad representa certeza. Asimismo, encontramos en esta definición una aparente falta de determinismo, pues la posición de la partícula sólo puede ser estimada por medio de la probabilidad de encontrar a la partícula en una región particular del espacio.

Postulado II. Para cada observable físico A , existe un operador Hermitiano \mathcal{A} con un conjunto ortonormal y completo de eigenfunciones. Por otra parte, los únicos valores posibles que se pueden obtener para A por cualquier medición del sistema, son los valores propios de \mathcal{A} , es decir, a_1, a_2, \dots, a_n .

El postulado anterior implica que existe una relación directa entre observables (correspondientes a variables dinámicas de la mecánica clásica) y operadores Hermitianos $A \Leftrightarrow \mathcal{A}$ (ver sección A.1.2. del apéndice A para una discusión detallada sobre operadores Hermitianos). Sin embargo, es importante darse cuenta que A y \mathcal{A} no son lo mismo. De hecho, una de las formas en las que la mecánica cuántica se diferencia de la mecánica clásica es que la representación matemática de un observable (un operador) y los valores numéricos reales que el observable puede tomar han de ser cuidadosamente distinguidos.

Se eligen operadores Hermitianos (\mathcal{A}) porque sus valores propios son números reales. El uso de operadores Hermitianos se requiere con el fin de garantizar la mensurabilidad de los valores propios. Además, el contar con un conjunto completo de funciones propias y valores propios asociados, nos asegura que todos los valores posibles del observable puedan ser descritos por el operador. Algunos observables de importancia para la mecánica cuántica poseen espectros de valores propios (o *eigenvalores*) continuos (el operador de posición \mathcal{R} por ejemplo), y otros poseen ambos tipos, discreto y continuo.

Consideremos observables con espectros de valores propios discretos. Los operadores correspondientes a tales observables satisfacen la ecuación de valores propios:

$$\mathcal{A} |\alpha_i\rangle = a_i |\alpha_i\rangle \quad (2.6)$$

donde $i = 1, 2, \dots, n$. Supondremos por el momento que todos los valores propios son no degenerados. Como los vectores propios forman un conjunto ortonormal completo, es posible expandir cualquier función Ψ en términos de estas eigenfunciones, es decir:

$$\Psi \equiv |\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\alpha_i\rangle \quad (2.7)$$

donde

$$c_i = \langle \alpha_i | \Psi \rangle \quad (2.8)$$

Por tanto, es en este punto donde se realiza la conexión entre el vector de estado (función propia) de un sistema introducido en el Postulado I, y la información que se puede extraer del vector de estado. Específicamente, si el estado de un sistema se escribe como una expansión de las funciones propias de un operador Hermitiano \mathcal{A} , entonces los valores del observable A que pueden medirse, son los valores propios a_i de \mathcal{A} .

Una diferencia fundamental en la descripción de *estado* en mecánica clásica y mecánica cuántica está relacionada con el modo de expresar su dependencia con el tiempo. En la mecánica clásica, el estado del sistema se define dando los valores de ciertos observables, y así tanto el estado como los observables son funciones del tiempo. En la mecánica cuántica, sin embargo, la función de estado Ψ_t generalmente cambia con el tiempo, pero los observables son (generalmente) independientes del tiempo. Ésto no debe sorprendernos, ya que los eigenvalores y eigenfunciones de los observables no contienen explícitamente al tiempo como variable. Esto implica por supuesto, que los operadores correspondientes a estos observables son independientes del tiempo. Puesto que la función de estado Ψ_t puede expandirse en términos de las eigenfunciones de un operador \mathcal{A} correspondiente al observable A :

$$|\Psi_t\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\alpha_i\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \langle \alpha_i | \Psi_t \rangle |\alpha_i\rangle, \quad (2.9)$$

y dado que las eigenfunciones (α_i) *no son explícitamente dependientes del tiempo*, la dependencia con el tiempo de Ψ_t debe provenir de los coeficientes:

$$c_i(t) = \langle \alpha_i | \Psi_t \rangle = \int \alpha_i^*(q_1, q_2, \dots, q_n) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t) dq_1 dq_2 \cdots dq_n \quad (2.10)$$

Evolución temporal de un estado cuántico

Dado que la evolución (o variación) en el tiempo de un sistema mecanocuántico depende de la función de estado $\Psi(\mathbf{q}, t)$, donde $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_n)$, debemos hallar cómo se produce esta evolución temporal de la función de onda, lo cual es el objetivo primordial del Postulado III de la mecánica cuántica.

Postulado III. *Para cada sistema cuántico, existe un operador lineal Hermitiano \mathcal{H} (el operador Hamiltoniano), que determina la variación en el tiempo del vector de estado $\Psi(\mathbf{q}, t)$ a través de la **ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo***

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, t)\Psi(\mathbf{q}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \quad (2.11)$$

*durante cualquier intervalo temporal en el que el sistema no se encuentre perturbado.*¹¹

En general, el operador Hamiltoniano \mathcal{H} puede depender del tiempo, sin embargo, en la mayoría de los casos de interés \mathcal{H} sólo contiene términos independientes del tiempo. Por otra parte, \mathcal{H} es un operador lineal Hermitiano que representa al observable asociado con la energía total del sistema. Nótese que ninguno de los postulados anteriores describe la forma en que se construye adecuadamente un operador Hamiltoniano. Por el momento, supóngase que \mathcal{H} es conocido.

Para el caso particular cuando \mathcal{H} es independiente del tiempo, se producen importantes simplificaciones en la ecuación de Schrödinger que se introdujo en el Postulado III. Para esta situación, supongamos que la función de onda puede escribirse como el producto de una función del tiempo por una función de \mathbf{q} :

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \psi(\mathbf{q})\Phi(t) \quad (2.12)$$

Sustituyendo la ecuación (2.12) en (2.11) y la posterior división por $\Psi(\mathbf{q}, t)$ conduce a

$$\frac{1}{\psi(\mathbf{q})}\mathcal{H}(\mathbf{q})\psi(\mathbf{q}) = \frac{i\hbar}{\Phi(t)} \frac{d\Phi(t)}{dt} \quad (2.13)$$

Es de esperar que los miembros de la ecuación (2.13) a cada lado del signo igual sean función de \mathbf{q} y de t . Sin embargo, la parte izquierda de esta ecuación no depende de t , de forma que ambos miembros deben ser independientes de t . Del mismo modo el lado derecho de la ecuación (2.13) es independiente de \mathbf{q} . La única manera en que la ecuación (2.13) puede ser satisfecha para valores arbitrarios de \mathbf{q} y t es que cada lado de la ecuación sea igual a una constante para todos los valores de las variables independientes. Llamemos a esta constante E . Esto significa que la ecuación (2.13) puede escribirse como dos ecuaciones, es decir:

¹¹Una medida representa una perturbación.

$$\mathcal{H}(\mathbf{q})\psi(\mathbf{q}) = E\psi(\mathbf{q}), \quad (2.14)$$

y

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar}\Phi(t) \quad (2.15)$$

La primera de estas ecuaciones se conoce como la **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo** y es la que tiene soluciones que comprenderán la mayor parte de nuestra atención a lo largo del texto. Como vemos, los valores propios (E) de esta ecuación son simplemente la energía permitida de los estados¹² que el sistema puede tener.

La otra ecuación puede resolverse fácilmente, resultando

$$\Phi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (2.16)$$

Por tanto, la función de onda total que describe cómo un sistema cuántico evoluciona en el tiempo cuando \mathcal{H} es independiente del tiempo, viene dada por

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \psi(\mathbf{q})e^{-iEt/\hbar} \quad (2.17)$$

Para especificar Ψ completamente en este caso, vemos que es necesario únicamente obtener las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo $\psi(\mathbf{q})$.

Estas soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo proporcionan un conjunto de funciones propias independientes del tiempo $\{\psi_i\}$ que corresponden a las diferentes energías permitidas $\{E_i\}$ del sistema. Tales estados propios de energía $\{\psi_i\}$ del sistema que no tienen dependencia con el tiempo, se llaman *estados estacionarios*. Además, los estados estacionarios del sistema forman un conjunto completo y ortonormal, de tal modo que cualquier función de onda para el sistema se puede expresar en términos de dicho conjunto $\{\psi_i\}$.

2.2.2. Construcción de Operadores Hamiltonianos

En el Postulado III fue descrita la evolución temporal de un estado cuántico, en el que se asumió que un apropiado operador Hamiltoniano cuántico existe y puede ser encontrado.

¹²Los *estados de energía permitida* se refieren a todos los tipos, por ejemplo, estados de energía electrónicos, estados de energía vibracionales y estados de energía rotacionales.

El caso particular de interés (mismo que es frecuentemente encontrado en numerosos problemas modelo) coincide con la situación en la que estamos interesados esencialmente en las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, cuando no hay *campos externos presentes*, donde la *energía potencial es conservativa*, y los *efectos relativistas* son ignorados.

Para este conjunto particular de circunstancias sólo hay dos tipos de interacciones que requieren ser descritas en la construcción de un operador Hamiltoniano adecuado. Para ver esto, recordemos que la mecánica clásica considera que la energía cinética de cada partícula, más la energía potencial que surge de la interacción de cada una de las partículas con todas las demás son suficientes para describir al sistema. Además, dadas las circunstancias anteriores, únicamente las interacciones de Coulomb entre las partículas cargadas deben ser consideradas.

Tomando los términos de energía potencial primero, el procedimiento que se utiliza consiste sencillamente en escribir las interacciones de Coulomb que contribuyen a la energía potencial considerando que las partículas del sistema se comportan clásicamente. Luego, el operador de energía potencial mecanocuántico se toma simplemente como el dado por la expresión clásica correspondiente. Para ilustrar el procedimiento, consideremos un sistema de N partículas clásicas que tienen cargas $Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_N$ cuya energía potencial está dada por

$$U = \sum_{j>k}^N \frac{Z_j Z_k}{r_{jk}} \quad (2.18)$$

donde r_{jk} es la distancia entre las partículas j y k . El correspondiente operador energía potencial mecanocuántico es

$$\mathcal{V}(r) = \sum_{j>k}^N \frac{Z_j Z_k}{r_{jk}} \quad (2.19)$$

donde la distancia entre cada par de partículas r_{jk} se interpreta como un operador multiplicativo.

Es en el tratamiento de la energía cinética donde ocurren desviaciones significativas de la correspondiente situación clásica. En particular, la energía cinética de un sistema de N partículas está dada por

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m_j v_j^2 \quad (2.20)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{m_j} \quad (2.21)$$

2.2. MECÁNICA CUÁNTICA MOLECULAR

donde m_j es la masa de la j -ésima partícula, v_j es su velocidad y p_j es su momento lineal.

Para convertir la expresión de la energía cinética en un operador de la mecánica cuántica, el momento lineal de cada partícula es sustituido por un operador que diferencia las coordenadas de la partícula. Concretamente tenemos:

$$(p_x)_j \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (2.22)$$

para la componente x del operador momento correspondiente a la partícula j . La cantidad \hbar/i en (2.22) es una constante de proporcionalidad y es requerida para asumir que el operador energía cinética es Hermitiano. Para el operador de energía cinética, tenemos

$$\mathcal{T}_j = \frac{1}{2m_j} \left[(p_x)_j^2 + (p_y)_j^2 + (p_z)_j^2 \right] \quad (2.23)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_j} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 \quad (2.24)$$

para la j -ésima partícula. El operador de energía cinética total lo expresamos como

$$\mathcal{T} = \sum_{j=1}^N \mathcal{T}_j \quad (2.25)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{\nabla_j^2}{m_j} \quad (2.26)$$

El operador mecanocuántico Hamiltoniano total es entonces

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} \quad (2.27)$$

o

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{\nabla_j^2}{m_j} + \sum_{j>k}^N \frac{Z_j Z_k}{r_{jk}} \quad (2.28)$$

Por lo tanto, el procedimiento para la construcción de un apropiado operador Hamiltoniano para las circunstancias dadas anteriormente, puede resumirse como sigue:

1. Construir expresiones mecanoclásicas para las energías cinética y potencial de las partículas en el sistema.
2. Reemplazar el momento lineal p_j por el operador $(\hbar/i)\nabla_j$ para toda j , y tratar las distancias entre cada par de partículas en la expresión de energía potencial como operadores multiplicativos.

2.2.3. El Hamiltoniano Molecular

La ecuación de Schrödinger molecular $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ es extremadamente compleja, y carecería totalmente de sentido el pretender una solución exacta, aún para moléculas muy pequeñas. Afortunadamente, el hecho de que los núcleos sean mucho más pesados que los electrones, permite utilizar una aproximación muy precisa que simplifica mucho las cosas. En 1927, Max Born y J. Robert Oppenheimer mostraron que el tratar los movimientos electrónico y nuclear separadamente es una aproximación excelente.

La Aproximación de Born-Oppenheimer

Hasta el momento, en nuestra discusión sobre operadores Hamiltonianos mecanocuánticos, no hemos considerado la diferencia de masa entre partículas (por ejemplo, entre protones y electrones), y las simplificaciones conceptuales y de cálculo que pueden efectuarse al considerar esta diferencia. En esta sección, se considerará la más importante de estas simplificaciones que tendrá una significativa utilidad en discusiones ulteriores, es decir, la **Aproximación de Born-Oppenheimer**.

Como veremos, la diferencia relativamente grande entre la masa de los electrones y la de la mayoría de los núcleos, nos permitirán considerar que cada núcleo de la molécula se encuentra fijo en el espacio en relación a los demás y respecto al movimiento de los electrones. Esta aproximación es frecuentemente utilizada y proporciona resultados cuyo error es despreciable, por lo menos para núcleos distintos de hidrógeno.

Para ver por qué esta aproximación es tan importante y tan ampliamente utilizada, consideremos una molécula que contiene N electrones y P núcleos con carga Z_P y masa M_P , en un entorno no relativista sin campos externos. De la sección 2.2.2 sabemos que el Hamiltoniano mecanocuántico para este sistema de partículas en *unidades atómicas* está dado por

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^P \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \sum_{\alpha,i}^{P,N} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha>\beta}^P \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.29)$$

donde $r_{\alpha i}$ es la distancia entre el núcleo α y el electrón i , $R_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β , r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j , y ambos, núcleos y electrones, se consideran partículas que se mueven unas respecto a otras. Las unidades atómicas forman un sistema de unidades donde los valores numéricos de las siguientes seis constantes físicas se definen como la unidad: el Radio de Bohr a_0 , la masa en reposo del electrón m_e , la carga elemental e , la constante normalizada de Planck \hbar , la energía de Hartree E_h y la constante de Coulomb $1/(4\pi\epsilon_0)$. Para dejar en claro las suposiciones que seguiremos, reescribimos la ecuación (2.29) como sigue:

$$\mathcal{H} = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i}^{P,N} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^P \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} + \sum_{\alpha>\beta}^P \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right) \quad (2.30)$$

2.2. MECÁNICA CUÁNTICA MOLECULAR

en la expresión anterior vemos que el segundo término del lado derecho involucra tanto movimiento nuclear como electrónico de una manera no separable, impidiendo de esta manera, una separación rigurosa de los movimientos nuclear y electrónico.

Sin embargo, si suponemos (como lo hicieron Born y Oppenheimer) que el movimiento nuclear es tan lento comparativamente con el de los electrones que los núcleos pueden considerarse prácticamente fijos en el espacio respecto al movimiento electrónico, considerables simplificaciones resultan. En particular, sólo los términos en el primer paréntesis de la ecuación (2.30) involucran ahora variables que cambian, y podemos escribir la función de onda para el sistema como un producto de dos factores:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \Phi(\mathbf{R}_\alpha)\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (2.31)$$

El término $\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ en la función de onda anterior se conoce como la función propia electrónica de \mathcal{H} que describe el movimiento de los electrones (\mathbf{r}_i) para una particular elección de posiciones nucleares fijas (\mathbf{R}_α).

Dado que podemos elegir diferentes configuraciones nucleares, la función de onda electrónica será en general diferente para distintas elecciones de las posiciones nucleares fijas. Por lo tanto, la eigenfunción electrónica aparece como una función de las coordenadas nucleares (\mathbf{R}_α), pero depende sólo *paramétricamente* de ellas (es decir, una vez que las posiciones nucleares son elegidas, entran en la ecuación de Schrödinger como parámetros fijos a partir de entonces). El otro término [$\Phi(\mathbf{R}_\alpha)$] es la parte de la función de onda que depende exclusivamente de las coordenadas nucleares, y por tanto, es una constante si se supone que los núcleos permanecen fijos.

Si utilizamos las ecuaciones (2.30) y (2.31), la ecuación de Schrödinger para el sistema se convierte en

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (2.32)$$

o

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i}^{P,N} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Phi(\mathbf{R}_\alpha)\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) + \left(-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^P \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} + \sum_{\alpha>\beta}^P \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right) \Phi(\mathbf{R}_\alpha)\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \\ = E\Phi(\mathbf{R}_\alpha)\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Teniendo en cuenta que ∇_i^2 actúa sólo sobre las coordenadas de los electrones (\mathbf{r}_i) y ∇_α^2 sobre las coordenadas nucleares, tenemos

$$\nabla_i^2 \Phi(\mathbf{R}_\alpha)\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \Phi(\mathbf{R}_\alpha) [\nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)] \quad (2.34)$$

y

$$\begin{aligned} \nabla_{\alpha}^2 \Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) &= \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) [\nabla_{\alpha}^2 \Phi(\mathbf{R}_{\alpha})] + 2 [\nabla_{\alpha} \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha})] [\nabla_{\alpha} \Phi(\mathbf{R}_{\alpha})] \\ &\quad + \Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) \nabla_{\alpha}^2 \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.34) y (2.35) en (2.33) obtenemos

$$\begin{aligned} &\Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i}^{P,N} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \\ &+ \left\{ -\sum_{\alpha=1}^P \left(\frac{1}{M_{\alpha}} \right) [\nabla_{\alpha} \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha})] [\nabla_{\alpha} \Phi(\mathbf{R}_{\alpha})] - \Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) \sum_{\alpha=1}^P \left(\frac{1}{2M_{\alpha}} \right) \nabla_{\alpha}^2 \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \right\} \\ &+ \left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^P \left(\frac{1}{M_{\alpha}} \right) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \nabla_{\alpha}^2 + \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \sum_{\alpha>\beta}^P \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right] \Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) \\ &= E \Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Si omitimos los términos situados dentro de las llaves en la ecuación (2.36) nos queda:

$$\begin{aligned} &\Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i}^{P,N} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \\ &+ \left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^P \left(\frac{1}{M_{\alpha}} \right) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \nabla_{\alpha}^2 + \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \sum_{\alpha>\beta}^P \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right] \Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) \\ &= (E_e + E_n) \Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

donde hemos definido la energía electrónica (E_e) y la energía nuclear (E_n):

$$E = E_e + E_n \quad (2.38)$$

Un rearrreglo de (2.37) conduce a

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha})} \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i}^{P,N} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) - E_e \\ &= \frac{1}{\Phi(\mathbf{R}_{\alpha})} \left[\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^P \left(\frac{1}{M_{\alpha}} \right) \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha>\beta}^P \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right] \Phi(\mathbf{R}_{\alpha}) + E_n \end{aligned} \quad (2.39)$$

Por lo tanto, siempre que la aproximación que conduce a la ecuación (2.37) sea justificada,

vemos que la ecuación de Schrödinger para el sistema molecular es separable, como se muestra en la ecuación (2.39). Esto significa que podemos resolver ambos miembros a cada lado del signo igual en la ecuación (2.39) por separado:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i}^{P,N} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_e \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (2.40)$$

y

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^P \left(\frac{1}{M_\alpha} \right) \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha>\beta}^P \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right] \Phi(\mathbf{R}_\alpha) = E_n \Phi(\mathbf{R}_\alpha) \quad (2.41)$$

Podemos reescribir la ecuación (2.41) usando (2.38) como

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^P \left(\frac{1}{M_\alpha} \right) \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha>\beta}^P \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + E_e \right] \Phi(\mathbf{R}_\alpha) = E \Phi(\mathbf{R}_\alpha) \quad (2.42)$$

En este punto, tanto los aspectos conceptuales como matemáticos de la aproximación de Born-Oppenheimer son evidentes. En particular, la ecuación de Schrödinger electrónica (2.40) es la ecuación (2.14) que introdujimos anteriormente. Sin embargo, notamos que la ecuación de movimiento nuclear (2.42) implica un Hamiltoniano para el movimiento nuclear en el que la energía electrónica (E_e) debe ser conocida para todos los valores de las coordenadas nucleares, ya que aparece como un término que contribuye a la energía potencial para el movimiento nuclear. En términos matemáticos, la separación del movimiento nuclear del electrónico en dos ecuaciones [ecuaciones (2.40) y (2.41)] es válida siempre que la contribución de $\left[-1/2 \sum_{\alpha}^P (1/M_\alpha) \nabla_\alpha^2 \Phi \right]$ sea mucho mayor que $\left\{ -\sum_{\alpha=1}^P [\nabla_\alpha \varphi] [\nabla_\alpha \Phi] + \Phi \sum_{\alpha=1}^P \nabla_\alpha^2 \varphi \right\}$. Puesto que φ es típicamente una función que varía lentamente con las coordenadas nucleares, la aproximación es generalmente justificada y es utilizada extensamente. Sin embargo, hay casos en los que esta aproximación no es adecuada. Estos casos se dan cuando el acoplamiento del movimiento nuclear y electrónico es importante, por lo que se requiere una corrección adicional. Estos casos ocurren bajo una gran variedad de circunstancias. Estas circunstancias incluyen cuando las velocidades nucleares son altas (por ejemplo, en las *reacciones de átomos calientes*).

2.2.4. Métodos Aproximados para Estados Estacionarios

Si fuera posible resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta para obtener los valores y funciones propias asociados para todos los sistemas de interés químico, nuestra comprensión de la naturaleza de los fenómenos químicos ciertamente sería vasta y extensa. Sin embargo, el hecho es que sólo unos pocos sistemas tienen solución exacta. Concretamente, todavía no ha sido posible obtener una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para un sistema cualquiera que contenga más de un electrón. En consecuencia, nuestro conocimiento de la química como se ha ido revelando a través de la mecánica cuántica se ha restringido principalmente, a un análisis de las soluciones *aproximadas* de la ecuación de Schrödinger que se han obtenido.

El Principio de Variaciones

Una de las técnicas más poderosas para la obtención de soluciones aproximadas de alta precisión de la ecuación de Schrödinger se basa en el uso del **Teorema de Variaciones**.

Para derivar el Teorema de Variaciones, consideremos un sistema de partículas con un Hamiltoniano mecanocuántico \mathcal{H} para el que la ecuación de Schrödinger no puede ser resuelta de manera exacta. Esto no significa que los valores y vectores propios asociados no existan para este sistema. Más bien, sólo significa que no podemos encontrar una expresión analítica para ellos (por ejemplo, las soluciones exactas que obtenemos en el caso del átomo de hidrógeno). Vamos a describir uno de los estados propios de energía por una función Φ , que es sólo una aproximación a la función de onda exacta para ese estado. Específicamente, estaremos interesados en el estado basal, y en el establecimiento de una cierta medida de la cercanía que guarda esta aproximación con la eigenfunción exacta. A pesar de que al parecer no puedan ser encontradas, vamos a suponer la existencia de soluciones exactas para este sistema.¹³ En consecuencia, suponemos la existencia de los valores propios E_0, E_1, E_2, \dots , para el sistema. Con eigenfunciones normalizadas asociadas $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$. Por conveniencia, ordenamos estos estados por su valor propio de energía de tal manera que $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$. Sin pérdida de generalidad, podemos suponer que las funciones propias Ψ_k son mutuamente ortogonales (incluso si existen niveles degenerados de energía).

Dado que las funciones propias forman un conjunto completo (Postulado II), podemos expresar Φ en función de ellas:

$$\Phi = \sum_k c_k \Psi_k, \quad c_k = \int \Phi^* \Psi_k d\tau \quad (2.43)$$

Ahora examinemos el valor esperado de la energía asociado con esta función aproximada:

$$\mathcal{E} = \frac{\int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \quad (2.44)$$

donde la integral en el denominador está presente para asegurar la normalización de Φ , y la integración se toma sobre todas las coordenadas de las partículas. La inserción de la ecuación (2.43) en (2.44) da

¹³Existen considerables evidencias que apoyan la validez de esta suposición. Por ejemplo, las transiciones entre los niveles de energía en el átomo de He se pueden medir experimentalmente, lo que confirma la existencia de los niveles de energía. Sin embargo, una expresión exacta de las funciones propias correspondientes a estos niveles observados no se ha encontrado.

$$\mathcal{E} = \frac{\sum_k \sum_l c_k^* c_l \int \Psi_k^* \mathcal{H} \Psi_l d\tau}{\sum_k \sum_l c_k^* c_l \int \Psi_k^* \Psi_l d\tau} \quad (2.45)$$

Sin embargo, hemos asumido que las Ψ_i son las funciones propias exactas del Hamiltoniano, es decir

$$\mathcal{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.46)$$

que permite reescribir la ecuación (2.45) como

$$\mathcal{E} = \frac{\sum_k |c_k|^2 E_k}{\sum_k |c_k|^2} \quad (2.47)$$

donde se ha empleado la ortogonalidad mutua de los vectores propios. Si escribimos la ecuación en detalle, obtenemos

$$\mathcal{E} = \frac{1}{\left(\sum_k |c_k|^2\right)} \{ |c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 + \dots \} \quad (2.48)$$

Si reemplazamos cada E_k por E_0 en la ecuación (2.48), obtenemos una expresión cuyo valor es claramente menor que el de la ecuación (2.48), ya que cada término es reemplazado por otro menor o igual. En consecuencia, tenemos

$$\mathcal{E} = \frac{\sum_k |c_k|^2 E_k}{\sum_k |c_k|^2} \geq \frac{E_0 \left(\sum_k |c_k|^2\right)}{\sum_k |c_k|^2} = E_0 \quad (2.49)$$

Finalmente, sustituyendo (2.49) en (2.44) obtenemos

$$\int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\tau \geq E_0, \quad \text{si } \Phi \text{ está normalizada} \quad (2.50)$$

La ecuación (2.50) se conoce como el **Teorema de Variaciones** y nos dice que cualquier función de onda aproximada siempre tendrá un valor esperado de la energía que estará por encima de la energía del estado basal, excepto en el caso especial cuando $\Phi \equiv \psi_0$. En otras palabras, el valor esperado de la energía de cualquier función de onda apropiada¹⁴ proporcionará un límite superior a la energía exacta del estado más bajo (el estado basal), aunque en realidad, este teorema no dice que tan alto se encuentra \mathcal{E} por encima de E_0 .

Este resultado es de gran utilidad práctica, ya que nos permite obtener una medida de la "cercanía" de la aproximación a la eigenfunción exacta por examen de su valor propio de la energía. Si más de una función de onda aproximada se propone, la que tiene la energía más baja será la que represente más estrechamente a la función propia exacta para esa propiedad. Cabe señalar que la función de onda aproximada más baja en energía, no necesariamente es la mejor aproximación para describir otras propiedades moleculares (como momento dipolar por ejemplo).

El Método Variacional Lineal

Supongamos que un conjunto de funciones de base $\{\phi_i\}$ ha sido elegido (el conjunto seleccionado es linealmente independiente, pero no necesariamente las ϕ_i son ortogonales o están normalizadas; ver el apéndice B para una discusión detallada sobre conjuntos de funciones de base). Si se elige un número finito N de funciones ϕ_i para representar la función de onda Φ de prueba, entonces podemos escribir

$$\Phi = \sum_k^N c_k \phi_k \quad (2.51)$$

o en su representación matricial

$$\Phi = \varphi \mathbf{c} \quad (2.52)$$

donde \mathbf{c} y φ son vectores columna y fila de $(N \times 1)$ y $(1 \times N)$ respectivamente, esto es

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}, \quad \varphi = (\phi_1 \ \phi_2 \ \dots \ \phi_N) \quad (2.53)$$

¹⁴La función de onda aproximada tiene que satisfacer las condiciones de contorno, es decir, debe ser *mono-valorada* y *cuadráticamente integrable*.

2.2. MECÁNICA CUÁNTICA MOLECULAR

Si Φ ha de ser la mejor aproximación a la función de onda exacta para estas funciones de base elegidas, entonces debe hallarse el conjunto $\{c_k\}$ que permite obtener un valor esperado de la energía tan bajo como es posible. El Principio de Variaciones exige que este valor esperado de energía siempre esté por encima de la energía exacta.

El valor esperado de la energía de Φ está dado por

$$E = \frac{\int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \quad (2.54)$$

o en su forma matricial

$$E = \frac{\mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c}}{\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}} \quad (2.55)$$

donde

$$H_{kl} = \int \Phi_k^* \mathcal{H} \Phi_l d\tau \quad (2.56)$$

y

$$S_{kl} = \int \Phi_k^* \Phi_l d\tau \quad (2.57)$$

\mathbf{S} se conoce generalmente como la *matriz de solapamiento*.

Con el fin de minimizar E debemos asegurar que

$$\frac{\partial E}{\partial c_p^*} = 0, \quad p = 1, 2, \dots, N \quad (2.58)$$

Un razonamiento similar se aplica para los coeficientes c_p de la expansión, sin embargo, el conjunto de ecuaciones que se obtiene tiene exactamente la misma solución que la resultante en (2.58). De tal suerte que cualquiera de los dos conjuntos puede ser empleado para minimizar E

Sustituyendo la ecuación (2.55) en (2.58) y desarrollando la derivación parcial obtenemos

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_p^*} \right) (\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}) + E \frac{\partial}{\partial c_p^*} (\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}) = \frac{\partial}{\partial c_p^*} (\mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c}) \quad (2.59)$$

Sin embargo,

$$\frac{\partial}{\partial c_p^*} (\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}) = \frac{\partial}{\partial c_p^*} \left(\sum_k^N \sum_l^N c_k^* S_{kl} c_l \right) = \sum_l^N S_{pl} c_l \quad (2.60)$$

y de modo similar

$$\frac{\partial}{\partial c_p^*} (\mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c}) = \sum_l^N H_{pl} c_l \quad (2.61)$$

Si E es un mínimo con respecto a las variaciones en c_p^* , entonces

$$\frac{\partial E}{\partial c_p^*} = 0 \quad (2.62)$$

y la ecuación (2.59) puede ser escrita como

$$E \left(\sum_l^N S_{pl} c_l \right) = \sum_l^N H_{pl} c_l, \quad p = 1, 2, \dots, N \quad (2.63)$$

o

$$\sum_l^N (H_{pl} - ES_{pl}) c_l = 0, \quad p = 1, 2, \dots, N \quad (2.64)$$

(2.64) constituye un conjunto de N ecuaciones homogéneas con $N + 1$ incógnitas. Sabemos que una solución no trivial a la ecuación (2.64) sólo existe si

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0 \quad (2.65)$$

En la expresión anterior, $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S})$ es el determinante de la matriz $\mathbf{H} - E\mathbf{S}$:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \dots & H_{NN} - ES_{NN} \end{bmatrix} = 0 \quad (2.66)$$

Consideremos ahora la matriz de solapamiento \mathbf{S} . Dado que \mathbf{S} es una matriz hermitiana, sabemos que puede ser llevada a la forma diagonal a través de una *transformación de semejanza*

unitaria:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{d} = \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & d_{22} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & d_{NN} \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

donde \mathbf{U} es una matriz unitaria y \mathbf{d} es una matriz diagonal. Definimos ahora

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{d_{11}}} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{d_{22}}} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{1}{\sqrt{d_{NN}}} \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

Esta definición será posible siempre y cuando

$$d_{ii} \neq 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.69)$$

Cuando la ecuación (2.67) se multiplica por \mathbf{V} y \mathbf{V}^\dagger obtenemos el siguiente resultado

$$\mathbf{V}^\dagger \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{V} = \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

Retomando el determinante de la ecuación (2.65), utilicemos el resultado obtenido en (2.70) del siguiente modo:

$$\det(\mathbf{V}^\dagger \mathbf{U}^\dagger) \det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) \det(\mathbf{U} \mathbf{V}) = 0 \quad (2.71)$$

^o¹⁵

$$\det[(\mathbf{V}^\dagger \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{U} \mathbf{V}) - E(\mathbf{V}^\dagger \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{V})] = \det(\mathbf{H}' - E\mathbf{I}) = 0 \quad (2.72)$$

¹⁵Aquí hemos utilizado el teorema: $\det(\mathbf{AB}) = \det(\mathbf{A}) \det(\mathbf{B})$.

donde

$$\mathbf{H}' = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{U} \mathbf{V} \quad (2.73)$$

Observamos que los valores propios E_i no se ven afectados por la transformación descrita en la ecuación (2.70), y las funciones propias deseadas correspondientes a la matriz hamiltoniana original (\mathbf{H}) pueden obtenerse a partir de

$$\mathbf{c} = \mathbf{U} \mathbf{V} \mathbf{c}' \quad (2.74)$$

donde \mathbf{c}' es la matriz de vectores propios de \mathbf{H}' que resulta de la solución de la ecuación (2.72).

Una vez que se han obtenido los valores propios, los vectores propios se pueden encontrar por sustitución en la ecuación (2.64), más el uso de la condición de normalización. La optimización de una función de onda de esta manera es referida generalmente como el **Método Variacional Raleigh-Ritz** o **Método Variacional Lineal**.

A medida que aumenta el número de elementos en el conjunto de base, la base se hace cada vez más completa, y la función de onda aproximada Φ guarda mejor cercanía con Ψ_1 , la función de onda para el estado fundamental. Evidentemente, entre más grande sea el conjunto de funciones de base, mejores serán los resultados en general. La discusión anterior pone de manifiesto por qué la introducción de computadoras de alta potencia ha tenido un tremendo impacto en el campo de la química cuántica. El uso de computadoras digitales ha transformado la resolución de ecuaciones extremadamente complejas, en problemas de rutina, permitiendo por ejemplo, la diagonalización de una matriz de (100×100) en cuestión de segundos.

Teoría de Perturbaciones Rayleigh-Schrödinger

El uso del Principio de Variaciones es generalizado, no obstante, un enfoque alternativo y de gran utilidad consiste en utilizar las técnicas de la **teoría de perturbaciones**. La formulación y desarrollo de la teoría de perturbaciones [conocida como **Teoría de Perturbaciones Rayleigh-Schrödinger (RSPT)**] se da a continuación.

En general, la teoría de perturbaciones comienza con la suposición de que será útil dividir un operador hamiltoniano dado \mathcal{H} en dos,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{H}' \quad (2.75)$$

En la ecuación anterior, varias características en la división de \mathcal{H} deben cumplirse. En particular, \mathcal{H}_0 se conoce como el *hamiltoniano no perturbado*, y debe ser tal que las soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con \mathcal{H}_0 puedan encontrarse. Tanto \mathcal{H}_0 como \mathcal{H}' son en principio, hermitianos. Adicionalmente, λ es un número real pequeño,

referido generalmente como *parámetro de la perturbación*. Esta última característica tiene una interpretación relevante, en el sentido de que significa que el término de perturbación tiene pequeños efectos en las funciones propias del operador no perturbado \mathcal{H}_0 .

A. Estados no degenerados

El caso que usualmente se utiliza para introducir los conceptos de la teoría de perturbaciones es donde los valores propios del operador hamiltoniano no perturbado son no degenerados. Para ese caso en particular, se supone que las funciones de onda exactas y valores propios de \mathcal{H}_0 pueden encontrarse, esto es que:

$$\mathcal{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.76)$$

puede resolverse exactamente para todos los valores de n , dando los niveles de energía $E_0^{(0)}$, $E_1^{(0)}$, $E_2^{(0)}$, \dots , mismos que son no degenerados, además de las funciones propias asociadas $\psi_0^{(0)}$, $\psi_1^{(0)}$, $\psi_2^{(0)}$, \dots . El superíndice se ha incluido para indicar que estamos tratando con valores y vectores propios del problema no perturbado.

Una perturbación de la forma $\lambda\mathcal{H}'$ se introduce ahora al sistema, y estamos interesados en determinar el efecto que tendrá dicha perturbación sobre las eigenfunciones y eigenvalores del Hamiltoniano no perturbado. El enfoque básico de la teoría de perturbaciones es suponer que, dado que el Hamiltoniano en (2.75) es función de λ , las funciones y valores propios también dependen de λ , y el efecto de la perturbación en ambos puede ser descrito por una expansión en serie de potencias en λ , esto es

$$\Psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k\psi_n^{(k)} + \dots \quad (2.77)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (2.78)$$

para todo n . En las expresiones anteriores, Ψ_n y E_n representan la función propia y el valor propio del estado n -ésimo del *sistema perturbado*, mientras que $\psi_n^{(1)}$, $\psi_n^{(2)}$, \dots , son las *correcciones de primer orden, segundo orden, etc.*, respectivamente, a la función de onda no perturbada $\psi_n^{(0)}$. Del mismo modo $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, \dots , representan las correcciones de primer orden, segundo orden, etc., a la energía no perturbada $E_n^{(0)}$. Todas las correcciones se supone, son independientes del parámetro λ , y las correcciones a la función de onda no perturbada $\{\psi_n^{(i)}\}$ son ortonormales, es decir

$$\int \psi_n^{(j)*}\psi_n^{(l)} d\tau = \delta_{jl} \quad (2.79)$$

La consideración básica de importancia que subyace en este enfoque es que las series de potencias presentadas en las ecuaciones (2.77) y (2.78) deben ser convergentes.

Para efectos de nuestra discusión, en este punto vamos a suponer que las expansiones en series de potencias convergen adecuadamente. Entonces, la sustitución de las ecuaciones (2.77) y (2.78) en la ecuación de Schrödinger para el sistema perturbado

$$\left(\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{H}'\right) \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2.80)$$

nos queda

$$\begin{aligned} \left(\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{H}'\right) (\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots) \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (2.81)$$

y agrupando los términos con potencias similares de λ , obtenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0\psi_n^{(0)} + \lambda \left(\mathcal{H}'\psi_n^{(0)} + \mathcal{H}_0\psi_n^{(1)}\right) + \lambda^2 \left(\mathcal{H}_0\psi_n^{(2)} + \mathcal{H}'\psi_n^{(1)}\right) + \dots \\ = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda \left(E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}\right) + \lambda^2 \left(E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}\right) \dots \end{aligned} \quad (2.82)$$

para todo n . Puesto que λ es un parámetro arbitrario, para garantizar que la ecuación (2.81) se cumpla para todos los valores de λ , se ha de cumplir que los coeficientes de potencias similares de λ en ambas series sean iguales.

Igualando los coeficientes de los términos independientes de λ , obtenemos

$$\mathcal{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (2.83)$$

Esta ecuación no nos aporta información nueva, ya que representa simplemente la ecuación de Schrödinger para el sistema no perturbado cuyas soluciones hemos asumido son conocidas.

Igualando los coeficientes de los términos lineales en λ , obtenemos

$$\mathcal{H}_0\psi_n^{(1)} + \mathcal{H}'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \quad (2.84)$$

que es conocida como la *ecuación de primer orden*. Para obtener la corrección de primer orden a la energía $E_n^{(1)}$, multiplicamos (2.84) por $\psi_n^{(0)*}$ e integramos, lo que da

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \mathcal{H}_0 \psi_n^{(1)} d\tau + \int \psi_n^{(0)*} \mathcal{H}' \psi_n^{(0)} d\tau - E_n^{(0)} \int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau \quad (2.85)$$

La propiedad de hermiticidad de \mathcal{H}_0 y la ortonormalidad de las funciones pueden ser utilizadas

2.2. MECÁNICA CUÁNTICA MOLECULAR

para demostrar que el primer y tercer términos en el lado derecho de la ecuación anterior son iguales a cero. Por tanto, la ecuación (2.85) se simplifica del siguiente modo

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \mathcal{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (2.86)$$

Este es el primer resultado de interés. Indica que la corrección de primer orden a la energía debido a la presencia de la perturbación puede estimarse a partir del conocimiento de la función de onda no perturbada $\psi_n^{(0)}$ y la evaluación de la integral en la ecuación (2.86).

Este tipo de análisis puede extenderse para obtener otros resultados de interés. Para el caso de los coeficientes de los términos que contienen λ^2 y λ^3 , un proceso análogo al descrito para los coeficientes de los términos lineales en λ conduce a las siguientes relaciones:

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^{(0)*} \mathcal{H}' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (2.87)$$

$$E_n^{(3)} = \int \psi_n^{(0)*} \mathcal{H}' \psi_n^{(2)} d\tau \quad (2.88)$$

A través de algunas manipulaciones adicionales, los resultados hallados hasta el momento pueden ser generalizados. Para aclarar esta afirmación, consideremos por ejemplo, la multiplicación de la ecuación de segundo orden (es decir, la ecuación que representa los coeficientes de λ^2) por $\psi_n^{(1)*}$ y una posterior integración. No es difícil demostrar que dicha operación permite obtener:

$$\int \psi_n^{(1)*} \mathcal{H}' \psi_n^{(1)} d\tau = E_n^{(1)} - \int \psi_n^{(1)*} \mathcal{H}_0 \psi_n^{(2)} d\tau \quad (2.89)$$

La multiplicación de la ecuación de primer orden por $\psi_n^{(2)*}$ y la integración nos da

$$\int \psi_n^{(1)*} \mathcal{H}_0 \psi_n^{(2)} d\tau = - \int \psi_n^{(0)*} \mathcal{H}' \psi_n^{(2)} d\tau \quad (2.90)$$

Al combinar las relaciones (2.89) y (2.90), y al sustituir el resultado obtenido en la ecuación (2.88) vemos que

$$E_n^{(3)} = \int \psi_n^{(1)*} \mathcal{H}' \psi_n^{(1)} d\tau - E_n^{(1)} \quad (2.91)$$

Este es el segundo resultado importante que se desprende del tratamiento matemático de la teoría de perturbaciones. Expresado en su forma generalizada, la ecuación (2.91) indica que *la corrección energética de orden k se puede obtener a partir del conocimiento de la corrección de orden $k - 2$ para la función de onda no perturbada.*

Debido a que las funciones propias del sistema no perturbado forman una base para la descripción del sistema antes de iniciada la perturbación, estas mismas funciones propias proporcionarán una base aceptable después de que la perturbación haya sido aplicada. Sin embargo, se puede esperar que los coeficientes se modifiquen, a causa del cambio en el sistema como resultado de la perturbación. Por lo tanto, nuestra siguiente tarea consiste en determinar los coeficientes pertenecientes a los diversos términos de corrección al sistema no perturbado.

Para la corrección de primer orden podemos escribir

$$\psi_n^{(1)} = \sum_l a_{ln} \psi_l^{(0)} \quad (2.92)$$

donde se han de determinar los coeficientes a_{ln} . La sustitución de (2.92) en la ecuación de primer orden (2.84) da

$$\sum_l a_{ln} (\mathcal{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_l^{(0)} = (E_n^{(1)} - \mathcal{H}') \psi_n^{(0)} \quad (2.93)$$

o

$$\sum_l a_{ln} (E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_l^{(0)} = (E_n^{(1)} - \mathcal{H}') \psi_n^{(0)} \quad (2.94)$$

La multiplicación por $\psi_r^{(0)*}$ (con $r \neq n$) y la posterior integración, resulta en la expresión:

$$a_{rn} = \frac{\int \psi_r^{(0)*} \mathcal{H}' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_r^{(0)}} = \frac{H'_{rn}}{E_n^{(0)} - E_r^{(0)}} \quad (2.95)$$

donde hemos definido

$$H'_{rn} = \int \psi_r^{(0)*} \mathcal{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (2.96)$$

La sustitución de la igualdad (2.95) en las ecuaciones para las correcciones energéticas de primer, segundo y tercer orden [relaciones (2.86), (2.87) y (2.88)] permite obtener una expresión general para la energía del sistema perturbado [tomando $\lambda = 1$ en la ecuación (2.78)]:

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{r \neq n} \frac{|H'_{nr}|^2}{E_n^{(0)} - E_r^{(0)}} + \dots \quad (2.97)$$

donde cada uno de los términos que figuran explícitamente en el lado derecho de la ecuación anterior, se pueden calcular tan sólo con el conocimiento de las energías y funciones propias del sistema no perturbado.

Recopilando los resultados para la corrección a la función de onda del sistema perturbado, tenemos

$$\Psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{r \neq n} \left(\frac{H'_{rn}}{E_n^{(0)} - E_r^{(0)}} \right) \psi_r^{(0)} + \dots \quad (2.98)$$

2.2.5. Sistemas Multielectrónicos

Antisimetría y Principio de Exclusión de Pauli

Un electrón tiene diversas propiedades mecanocuánticas que tienen análogos clásicos (por ejemplo, energía cinética, momento angular orbital, etc.) y al menos una propiedad para la cual, no existe una analogía clásica (espín).

Sin embargo, hemos visto que el operador Hamiltoniano no relativista, independiente del tiempo y en ausencia de campos externos (que es la forma del Hamiltoniano más ampliamente utilizada), no contiene ningún término de espín. Es decir, las funciones de onda determinadas por este tipo de Hamiltonianos estarán insensibles a los estados de espín de los diversos electrones en el sistema. Nuestra principal motivación en este momento consiste en incorporar una adecuada descripción del espín del electrón a las funciones de onda aproximadas.

En un sistema de partículas clásicas, el camino detallado de movimiento (trayectoria) puede ser descrito por cualquier partícula. Como consecuencia de esto, podemos saber con precisión la posición de las partículas en un momento dado, lo que nos permite distinguirlas unas de otras. Para una partícula microscópica sin embargo, la posición y momento lineal no pueden ser medidos de forma simultánea sin incurrir en una incertidumbre de al menos h en el producto momento-posición (**Principio de Incertidumbre**). Esto significa que no podemos determinar con precisión la trayectoria del movimiento de una partícula microscópica, como en el caso de las partículas clásicas. Adicionalmente, si más de una partícula microscópica está presente (dos electrones por ejemplo), habrá una incertidumbre en la localización de cada uno de ellas. Esto conduce a la conclusión de que, a nivel microscópico, no podemos distinguir una partícula idéntica de otra. Por lo tanto, en contraste con partículas clásicas, el Principio de Incertidumbre aplicado a sistemas microscópicos nos obliga a crear una descripción que no distinga entre partículas idénticas. Dicho de otro modo, una función de onda que describa adecuadamente una colección de partículas idénticas (por ejemplo, una función de onda para un sistema de

N -electrones) no debe distinguir entre ellas.

Para mostrar cómo esto puede lograrse, considérese una función de onda para un sistema constituido de N partículas idénticas, esto es,

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) \quad (2.99)$$

donde $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N$ representa la dependencia tanto de coordenadas espaciales como de espín en cada partícula. Si cada partícula es indistinguible respecto a las demás, el intercambio de cualquier par de partículas, no debe afectar a los observables susceptibles a medición. Esto significa que si \mathcal{P}_{ij} es un operador que intercambia las partículas i y j ,

$$\mathcal{P}_{ij}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_j, \dots, \tau_N) = e^{ik}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_j, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N) \quad (2.100)$$

donde k es un número real. El motivo de que la función de onda sea multiplicada por el factor e^{ik} como resultado de la aplicación del operador \mathcal{P}_{ij} sobre Ψ es que tanto la normalización como los valores esperados de la función de onda deben permanecer invariantes ante la aplicación de \mathcal{P}_{ij} . En otras palabras, si \mathcal{A} es un operador correspondiente al observable A , el valor esperado de \mathcal{A} debe ser invariante para \mathcal{P}_{ij} , esto es,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A} \rangle &= \int \dots \int (\mathcal{P}_{ij}\Psi)^* \mathcal{A} (\mathcal{P}_{ij}\Psi) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \\ &= e^{-ik} e^{ik} \int \dots \int \Psi^* \mathcal{A} \Psi d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \\ &= \int \dots \int \Psi^* \mathcal{A} \Psi d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \end{aligned} \quad (2.101)$$

de este modo el comportamiento necesario de \mathcal{A} queda asegurado por la inclusión del factor e^{ik} .

Un análisis detallado nos va a permitir aprender más sobre el factor e^{ik} . La aplicación dos veces consecutivas del operador \mathcal{P}_{ij} sobre Ψ , restaura la función de onda original:

$$\mathcal{P}_{ij}\mathcal{P}_{ij}\Psi = \Psi \quad (2.102)$$

Utilizando la ecuación (2.100), la ecuación anterior se convierte en

$$\mathcal{P}_{ij}\mathcal{P}_{ij}\Psi = \mathcal{P}_{ij} [e^{ik}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_j, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N)] \quad (2.103)$$

$$= e^{2ik}\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_j, \dots, \tau_N) \quad (2.104)$$

$$= \Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_j, \dots, \tau_N) \quad (2.105)$$

A partir de las ecuaciones (2.104) y (2.105), vemos que

$$e^{2ik} = +1 \quad (2.106)$$

lo cual implica que

$$e^{ik} = \pm 1 \quad (2.107)$$

Por lo tanto, encontramos que

$$\mathcal{P}_{ij}\Psi = \pm\Psi \quad (2.108)$$

es decir, se espera que la función de onda original quede multiplicada por $+1$ ó -1 al producirse el intercambio de cualquier par de partículas idénticas. A saber, la función de onda debe ser **simétrica** o **antisimétrica** respecto al intercambio de partículas idénticas.

Puesto que el resultado anterior nos proporciona una función de onda aceptable desde el punto de vista del Principio de Incertidumbre, no debería sorprendernos encontrar que sistemas de ambos tipos están presentes en la naturaleza a nivel microscópico. De hecho, se observa experimentalmente que las funciones de onda antisimétricas se asocian con partículas llamadas *fermiones* (que incluyen a los electrones), y que obedecen la *estadística de Fermi-Dirac*. Las partículas cuyas funciones de onda son simétricas con respecto al intercambio se conocen como *bosones* (por ejemplo, partículas α) y obedecen a la estadística de *Bose-Einstein*.

La evidencia experimental demuestra la validez del siguiente postulado:

Principio de Pauli. *La función de onda completa (incluyendo tanto las coordenadas espaciales como de espín) de un sistema de fermiones idénticos debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de todas las coordenadas (espaciales y de espín) de dos partículas. Para un sistema de bosones idénticos, la función de onda completa debe ser simétrica con respecto a tal intercambio.*

El requisito del Principio de Pauli de que la función de onda electrónica deba ser antisimétrica conduce al siguiente postulado adicional:

Principio de Exclusión de Pauli. *No puede haber más de un electrón que ocupe un espín-orbital dado.*

Un orbital es una función de onda espacial para un electrón y se define dando sus tres números cuánticos (n , l y m en un átomo); un espín-orbital se define dando los tres números cuánticos del orbital y el número cuántico m_s ($+\frac{1}{2}$ para la función de espín α ; $-\frac{1}{2}$ para β). Así, en un átomo, el Principio de Exclusión implica que *dos electrones no pueden tener los mismos valores para los cuatro números cuánticos n , l , m y m_s .*

Sistemas Multielectrónicos y Determinantes de Slater

Ahora nos encontramos en posición de mostrar en general, cómo construir funciones de onda para sistemas de varios núcleos multielectrónicos que satisfagan los requerimientos espaciales y de espín necesarios. Sin embargo, es importante señalar que las funciones de onda que se construyen son tan sólo *aproximaciones*. Esto se debe a la incapacidad que se tiene hasta el momento de encontrar soluciones *exactas* a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para sistemas que contienen más de un electrón. Por lo tanto, en los trabajos de investigación, la elección del modelo teórico (es decir, la forma general de la función de onda) así como del conjunto de funciones de base, juegan un papel fundamental.

Un mecanismo conveniente que establece de manera sencilla la incorporación del requisito de antisimetría a la función de onda, es el uso de determinantes (o sumas de ellos). Se eligen estas entidades matemáticas porque el intercambio de dos filas o dos columnas de un determinante (equivalente al intercambio de las coordenadas de dos partículas), cambia el signo del determinante.

Sin embargo, también se tiene que decidir cómo representar los electrones en un sistema multielectrónico. La elección que ha disfrutado de abrumadora popularidad es la de asignar a cada electrón individual una función de onda particular (**orbital**). Por ejemplo, un átomo de tres electrones puede ser descrito por una función de onda que contenga tres orbitales atómicos, uno para cada electrón. Un enfoque más general consiste en elegir un conjunto de orbitales y utilizar los primeros N orbitales de dicho conjunto, para describir un sistema de N electrones.

En definitiva, esta idea puede generalizarse, de tal suerte que incorpore las restricciones espaciales y de espín por el uso de **funciones de onda determinantaes**. Las funciones de onda determinantaes fueron formuladas por Heisenberg y Dirac, y desde la aparición de un artículo fundador escrito por Slater, han sido conocidas como **determinantes de Slater**. En este enfoque, los electrones individuales se asignan a orbitales individuales, dichos orbitales son funciones tanto de las coordenadas espaciales como de espín y por tanto se conocen como espín-orbitales. Por lo que respecta al determinante total, éste contiene tantos espín-orbitales como electrones en el sistema. Pongamos por caso un sistema de N electrones cuya función de onda estaría representada por el siguiente determinante de Slater:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{[N!]^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \psi_1(3) & \psi_2(3) & \psi_3(3) & \dots & \psi_N(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \psi_3(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.109)$$

donde $\psi_j(k)$ es el j -ésimo espín-orbital que describe al k -ésimo electrón. $(1/N!)^{1/2}$ es requerido para propósitos de normalización. Será importante señalar que hasta este punto, no ha sido seleccionada una forma particular para las $\psi_j(k)$.¹⁶ De hecho, $\psi_j(k)$ puede ser elegido para ser un orbital atómico (OA) o bien, un orbital molecular (OM). En cualquier caso, observamos que cada fila corresponde a un electrón diferente, y cada columna a un espín-orbital distinto.

¹⁶Cabe señalar que la elección de los espín-orbitales debe ser tal que la función de onda resultante sea continua, univaluada y cuadráticamente integrable.

2.2. MECÁNICA CUÁNTICA MOLECULAR

Por ejemplo, si los orbitales hidrogenoides son utilizados para describir un átomo con N electrones, cada ψ_i en la ecuación (2.109) tendría la forma

$$\psi_i(1) = \phi_{nlm}(r_1, \vartheta_1, \varphi_1) \chi(s_1) \quad (2.110)$$

donde ψ_i se caracteriza por los números n , l y m , y la función de espín χ . El factor espacial ϕ_{nlm} puede estar simple o doblemente ocupado en el determinante de Slater. Evidentemente, no podemos esperar que tal descripción del sistema suministre una imagen exacta, ya que se ha asumido que el comportamiento de cada electrón está descrito por un espín-orbital que es independiente de todos los demás (**modelo de partícula independiente**).

Una forma alternativa de presentar el determinante de Slater de la ecuación (2.109) es

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \mathcal{A} \{ \psi_1(1) \psi_2(2) \cdots \psi_N(N) \} \quad (2.111)$$

donde \mathcal{A} es conocido como el *operador de antisimetrización*, y viene dado por

$$\mathcal{A} = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^p \mathcal{P} \quad (2.112)$$

donde \mathcal{P} es el operador que permuta los electrones en los espín-orbitales, p es la paridad de la permutación, y el factor $(1/N!)^{1/2}$ se introduce para mantener la normalización de Ψ . Por cierto, puede verificarse fácilmente que el operador de antisimetrización es un ejemplo de *operador de proyección*, dado que

$$\mathcal{A}^2 = \mathcal{A} \quad (2.113)$$

Para ilustrar cómo la formulación de los determinantes de Slater es consistente con el Principio de Exclusión de Pauli, consideremos el caso hipotético en el que dos espín-orbitales, tienen todos los números cuánticos (n , l , m , s) iguales, es decir:

$$\psi_i^{(1)} = \psi_j^{(2)} = R_{nl}(r_1) Y_{lm}(\vartheta_1, \varphi_1) \chi(s_1) = R_{nl}(r_2) Y_{lm}(\vartheta_2, \varphi_2) \chi(s_2) \quad (2.114)$$

Cuando estos espín-orbitales son sustituidos en la ecuación (2.109), se ve claramente que dos columnas son iguales, lo que significa que el determinante es igual a cero. Con esto último queremos decir que el uso de un determinante de Slater garantiza que el Principio de Exclusión de Pauli quede satisfecho.

Para motivar el estudio del efecto que tiene la inclusión del espín en las propiedades calculadas del sistema, consideremos un sistema atómico de dos electrones. Para el estado fundamental de un sistema de este tipo, una función de onda aceptable es

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{bmatrix} \quad (2.115)$$

donde

$$1s(i)\alpha(i) = R_{10}(r_i)Y_{lm}(\vartheta_i, \varphi_i)\alpha(i) \quad (2.116)$$

Desarrollando el determinante en (2.115) obtenemos

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)] \quad (2.117)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (2.118)$$

Por tanto, la función de onda puede expresarse como el producto de una función espacial y un factor de espín. Ahora bien, consideremos el valor esperado del operador Hamiltoniano independiente del tiempo \mathcal{H} con una función de onda de la forma

$$\Psi(1, 2) = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(1, 2) \quad (2.119)$$

que es la forma de la función de onda mostrada en (2.118). El valor esperado de la energía está dado por

$$\langle E \rangle = \int \int \Psi^*(1, 2)\mathcal{H}\Psi(1, 2)d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.120)$$

$$\int \int \int \int \varphi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi^*(1, 2)\mathcal{H}\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(1, 2) dV_1 dV_2 ds_1 ds_2 \quad (2.121)$$

puesto que \mathcal{H} es independiente del espín, tenemos

$$\langle E \rangle = \int \int \chi^*(1, 2)\chi(1, 2) ds_1 ds_2 \int \int \varphi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\mathcal{H}\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(1, 2) dV_1 dV_2 \quad (2.122)$$

y como χ es una función normalizada, la ecuación anterior se simplifica:

$$\langle E \rangle = \int \int \varphi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(1, 2) dV_1 dV_2 \quad (2.123)$$

En consecuencia, vemos que el valor esperado de la energía no se ve afectado por la elección del factor de espín. A pesar de que hemos elegido una formulación usando un caso particular y arbitrario (un sistema atómico de dos electrones), siempre es posible para el caso no relativista, separar la función de onda para un sistema de N electrones en un producto de una función espacial y una función de espín.

A. Expresión de Energía para un Determinante de Slater

Hemos visto que el Hamiltoniano no relativista en la aproximación de Born-Oppenheimer para una molécula de N electrones que contiene M núcleos puede ser escrito como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (2.124)$$

donde \mathcal{H}_0 es un término constante, \mathcal{H}_1 contiene sólo operadores monoelectrónicos, y \mathcal{H}_2 contiene sólo operadores bielectrónicos:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\alpha > \beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.125)$$

donde Z_k es la carga del α -ésimo núcleo, y $R_{\alpha\beta}$ es la distancia (fija) entre los núcleos α y β .

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \right] = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.126)$$

donde el primer término contiene el operador de energía cinética para cada electrón, y el segundo término representa la atracción de cada electrón con cada uno de los núcleos de la molécula.

El término final es

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.127)$$

y representa los términos de repulsión electrón-electrón. Como en el caso anterior, \mathcal{H}_2 es un

operador simétrico respecto a las coordenadas electrónicas.

Por lo tanto, estaremos interesados en evaluar tres tipos de elementos de matriz:

$$\langle D | \mathcal{H}_0 | D \rangle = \int \cdots \int D^* \mathcal{H}_0 D \, d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (2.128)$$

$$\langle D | \mathcal{H}_1 | D \rangle = \int \cdots \int D^* \mathcal{H}_1 D \, d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (2.129)$$

y

$$\langle D | \mathcal{H}_2 | D \rangle = \int \cdots \int D^* \mathcal{H}_2 D \, d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (2.130)$$

donde se toma la integración sobre las coordenadas espaciales y de espín, y el determinante de Slater D se define como:

$$D = \frac{1}{[N!]^{1/2}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \psi_1(3) & \psi_2(3) & \psi_3(3) & \cdots & \psi_N(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \psi_3(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{bmatrix} \quad (2.131)$$

$$= \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^p \mathcal{P} \{ \psi_1(1) \psi_2(2) \cdots \psi_N(N) \} \quad (2.132)$$

donde las ψ_i se eligen de un conjunto completo de orbitales ortonormales.

Para el operador Hamiltoniano de la ecuación (2.124) el valor esperado de la energía asociado con la función de onda de prueba que consiste esencialmente en un determinante de Slater único, está dado por

$$\begin{aligned} E &= \langle D | \mathcal{H} | D \rangle = \langle D | \mathcal{H}_0 | D \rangle + \langle D | \mathcal{H}_1 | D \rangle + \langle D | \mathcal{H}_2 | D \rangle \\ &= \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(1) | h(1) | \psi_i(1) \rangle + \sum_{i < j}^N \left[\left\langle ij \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ij \right\rangle - \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ji \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.133)$$

donde

$$\langle D | \mathcal{H}_2 | D \rangle = \sum_{i < j}^N \left[\left\langle ij \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ij \right\rangle - \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ji \right\rangle \right] \quad (2.134)$$

y para un operador bielectrónico general $f(i, j)$ simétrico respecto a las coordenadas electrónicas tenemos:

$$\langle ij | f | ij \rangle - \langle ij | f | ji \rangle = \int \int \psi_i^*(i) \psi_j^*(j) f(i, j) [\psi_i(i) \psi_j(j) - \psi_j(i) \psi_i(j)] d\tau_i d\tau_j \quad (2.135)$$

El resultado obtenido en la expresión (2.134) será de utilidad directa en la discusión posterior sobre la *teoría de Hartree-Fock*. Por el momento, basta con darse cuenta que para evaluar la energía asociada con funciones de onda construidas a partir de determinantes de Slater, es necesario evaluar integrales sobre las coordenadas de un sólo electrón [en el caso del operador $h(1)$] o dos electrones [en el caso del operador $1/r_{12}$]. Por tanto, a pesar de que estamos tratando con un problema de N electrones, la forma del Hamiltoniano (en el que a lo más, aparecen operadores bielectrónicos) asegura que las integrales más complicadas que aparecen son integrales bielectrónicas.

Acoplamiento de Momento Angular

Resulta oportuno considerar el concepto de momento angular para un sistema de partículas. Debemos sin embargo, restringir nuestra discusión a un sistema de varios núcleos y electrones en el que no se tendrán en cuenta los efectos de espín nuclear.

Como primer paso, definimos el **operador de momento angular orbital total** \mathcal{L} para un sistema de N electrones como la suma de los operadores de momento angular orbital para cada electrón [$\mathcal{L}(i)$], esto es

$$\mathcal{L} = \sum_{j=1}^N \mathcal{L}(j) \quad (2.136)$$

donde la componente de \mathcal{L} en la dirección cartesiana x está dada por

$$\mathcal{L}_x = \sum_{j=1}^N \mathcal{L}_x(j) \quad (2.137)$$

con expresiones análogas para \mathcal{L}_y y \mathcal{L}_z . Las relaciones de conmutación entre las componentes de \mathcal{L} son

$$[\mathcal{L}_p, \mathcal{L}_q] = i\hbar \mathcal{L}_r \quad (2.138)$$

donde (p, q, r) representa (x, y, z) o cualquier permutación cíclica de (x, y, z) (ver apéndice A para una revisión sobre el conmutador de dos operadores). El cuadrado de \mathcal{L} está definido como

$$\mathcal{L}^2 = \mathcal{L}_x^2 + \mathcal{L}_y^2 + \mathcal{L}_z^2 \quad (2.139)$$

De manera similar, el **operador momento angular de espín total** \mathcal{S} para un sistema de N electrones, y su cuadrado \mathcal{S}^2 , se definen como

$$\mathcal{S} = \sum_{j=1}^N \mathcal{S}(j) \quad (2.140)$$

$$\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}_x^2 + \mathcal{S}_y^2 + \mathcal{S}_z^2 \quad (2.141)$$

y

$$[\mathcal{S}_p, \mathcal{S}_q] = i\hbar\mathcal{S}_r \quad (2.142)$$

Será de particular interés estudiar el modo en que estas diferentes formas de momento angular pueden acoplarse. Para explorar esta posibilidad, definimos un **operador de momento angular total** \mathcal{J} como

$$\mathcal{J} = \mathcal{L} + \mathcal{S} \quad (2.143)$$

con

$$[\mathcal{J}_p, \mathcal{J}_q] = i\hbar\mathcal{J}_r \quad (2.144)$$

El cuadrado de \mathcal{J} adopta la forma:

$$\mathcal{J}^2 = (\mathcal{L} + \mathcal{S})(\mathcal{L} + \mathcal{S}) = \mathcal{L}^2 + \mathcal{S}^2 + 2(\mathcal{L}\mathcal{S}) \quad (2.145)$$

donde se ha utilizado el hecho de que

$$[\mathcal{L}, \mathcal{S}] = 0 \quad (2.146)$$

A fin de determinar cuáles de las cantidades asociadas con los operadores introducidos anteriormente pueden estar sujetas a una medición simultánea, observamos varias relaciones de conmutación que pueden ser fácilmente probadas:

$$[\mathcal{J}^2, \mathcal{L}^2] = [\mathcal{J}^2, \mathcal{S}^2] = [\mathcal{J}^2, \mathcal{L}_z] = [\mathcal{S}^2, \mathcal{J}_z] = [\mathcal{L}^2, \mathcal{S}^2] = [\mathcal{L}^2, \mathcal{J}_z] = 0 \quad (2.147)$$

2.2. MECÁNICA CUÁNTICA MOLECULAR

Así, vemos que los cuatro operadores \mathcal{J}^2 , \mathcal{L}^2 , \mathcal{S}^2 y \mathcal{J}_z conmutan mutuamente, lo que significa que es posible encontrar funciones propias simultáneas para los cuatro operadores, y por tanto, medir cada observable correspondiente a los distintos operadores de manera simultánea.

Sin embargo, no sólo los operadores mencionados anteriormente conmutan. De hecho, también puede mostrarse que los cuatro operadores \mathcal{L}^2 , \mathcal{L}_z , \mathcal{S}^2 y \mathcal{S}_z conmutan mutuamente. Por lo tanto, se tiene un conjunto alternativo de operadores que conmutan y cuyos observables resultan medibles simultáneamente. A la vista de los anterior, necesitamos decidir cuál de los dos conjuntos es más conveniente para su uso. No obstante, nuestra decisión en este sentido dependerá de diversos factores: el Hamiltoniano utilizado, la forma de la función de onda que se elija y la simetría general del sistema. Lo cierto es que, en general, se verifica que para un sistema molecular $[\mathcal{H}, \mathcal{L}^2] \neq 0$ y tan sólo será importante tener en cuenta la construcción de la función propia de espín.

Para sistemas descritos por un Hamiltoniano independiente del tiempo, sin efectos relativistas y en ausencia de campos externos, cada uno de los operadores mencionados anteriormente (excepto \mathcal{L}^2) conmutan con el Hamiltoniano. Es decir, ambos conjuntos de operadores resultan ser una buena opción. Por lo general, la forma de la función de onda elegida ayuda a determinar el conjunto de operadores más conveniente para utilizar.

Como se afirmó en la sección precedente, los determinantes de Slater se utilizan como funciones de onda de prueba (dado que satisfacen el Principio de Antisimetría). Examinemos ahora el efecto que tiene el operador \mathcal{L}_z en un determinante de espín-orbitales de Slater. En concreto, asignemos a un átomo de N electrones una función de onda de prueba de la forma

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} \{ \psi_1(1) \psi_2(2) \cdots \psi_N(N) \} \quad (2.148)$$

donde los espín-orbitales atómicos en el determinante se eligen como productos de funciones radiales, armónicos esféricos y funciones de espín:

$$\psi_i(j) = \psi_i(r_j, \vartheta_j, \phi_j, \sigma_j) = R_{n_i l_i}(r_j) Y_{l_i m_i}(\vartheta_j, \phi_j) S_{s_i}(\sigma_j) \quad (2.149)$$

donde el subíndice i en ψ_i se refiere al conjunto de los números cuánticos n_i , l_i , m_i y s_i . Adicionalmente, sabemos que

$$\mathcal{L}_z \psi_i(r_j, \vartheta_j, \phi_j, \sigma_j) = m_i \psi_i(r_j, \vartheta_j, \phi_j, \sigma_j) \quad (2.150)$$

Empecemos por considerar el efecto de \mathcal{L}_z en el término diagonal del determinante de Slater, esto es,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_z \{\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_N(N)\} &= \{\mathcal{L}_z(1) + \mathcal{L}_z(2) + \cdots + \mathcal{L}_z(N)\} \{\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_N(N)\} \\
 &= (m_1 + m_2 + \cdots + m_N) \{\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_N(N)\} \\
 &= \left(\sum_{j=1}^N m_j \right) \{\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_N(N)\}
 \end{aligned} \tag{2.151}$$

El siguiente término de interés es el que resulta de una única permutación de la ecuación (2.136):

$$\begin{aligned}
 & - \mathcal{L}_z \{\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_i(j)\cdots\psi_j(i)\cdots\psi_N(N)\} \\
 &= - \{\mathcal{L}_z(1) + \mathcal{L}_z(2) + \cdots + \mathcal{L}_z(i) + \cdots + \mathcal{L}_z(j) + \cdots + \mathcal{L}_z(N)\} \\
 & \cdot \{\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_i(j)\cdots\psi_j(i)\cdots\psi_N(N)\} \\
 &= - (m_1 + m_2 + \cdots + m_j + \cdots + m_i + \cdots + m_N) \{\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_i(j)\cdots\psi_j(i)\cdots\psi_N(N)\} \\
 &= - \left(\sum_{j=1}^N m_j \right) \{\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_i(j)\cdots\psi_j(i)\cdots\psi_N(N)\}
 \end{aligned} \tag{2.152}$$

Por tanto, los términos que se obtengan a través de una permutación individual darán el mismo resultado que el del término diagonal (multiplicación por $\sum_{j=1}^N m_j$), junto con el signo apropiado para el término en la expansión del determinante.

Siguiendo un razonamiento similar para las otras permutaciones en (2.136), vemos que

$$\mathcal{L}_z \Psi(1, 2, \dots, N) = \left(\sum_{j=1}^N m_j \right) \Psi(1, 2, \dots, N) = M_L \Psi(1, 2, \dots, N) \tag{2.153}$$

Esto es, el determinante de Slater con los espín-orbitales elegidos [ecuación (2.137)], es una función propia de \mathcal{L}_z con valor propio

$$M_L = \left(\sum_{j=1}^N m_j \right) \tag{2.154}$$

Un análisis aplicable por analogía muestra que el determinante de Slater es una función propia de \mathcal{S}_z con valor propio S_z , donde

$$\mathcal{S}_z = \sum_{j=1}^N \mathcal{S}_z(j) \tag{2.155}$$

$$\mathcal{S}_z(j) \psi_i(r_j, \vartheta_j, \phi_j, \sigma_j) = s_i \psi_i(r_j, \vartheta_j, \phi_j, \sigma_j) \quad (2.156)$$

y

$$S_z = \sum_{j=1}^N s_j \quad (2.157)$$

En consecuencia, debido a que los determinantes de espín-orbitales de Slater son funciones propias de \mathcal{L}_z y \mathcal{S}_z , es evidente que el conjunto de cuatro operadores que es más conveniente utilizar es $\{\mathcal{L}^2, \mathcal{S}^2, \mathcal{L}_z, \mathcal{S}_z\}$. Para esta elección, debemos ahora examinar el efecto de \mathcal{L}^2 y \mathcal{S}^2 en un determinante de Slater para determinar qué medidas deben tomarse para construir funciones propias de \mathcal{L}^2 y \mathcal{S}^2 . El resultado general puede escribirse como

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^2 \Psi(1, 2, \dots, N) &= \left\{ \sum_{j=1}^N \left[l_j(l_j + 1) + 2 \sum_{k>j}^N m_j m_k \right] \right\} \Psi(1, 2, \dots, N) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^N \{ [l_j(l_j + 1) - m_j(m_j + 1)] [l_k(l_k + 1) - m_k(m_k - 1)] \}^{1/2} \\ &\cdot \det \{ \psi_1(1) \cdots (n_j l_j m_j - 1, s_j)(j) \cdots (n_k l_k m_k + 1, s_k)(k) \cdots \psi_N(N) \} \end{aligned} \quad (2.158)$$

donde la notación

$$\psi_i(i) \equiv (n_i l_i m_i s_i)(i) \quad (2.159)$$

ha sido usada.

Por supuesto, ya que \mathcal{S}^2 es un operador de momento angular análogo a \mathcal{L}^2 (excepto por sus eigenvalores), el resultado de operar con \mathcal{S}^2 un determinante de Slater es

$$\begin{aligned} \mathcal{S}^2 \Psi(1, 2, \dots, N) &= \left\{ \frac{3N}{4} + 2 \sum_{k>j}^N s_j s_k \right\} \Psi(1, 2, \dots, N) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^N \left\{ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - s_j(s_j + 1) \right] \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - s_k(s_k - 1) \right] \right\}^{1/2} \\ &\cdot \det \{ \psi_1(1) \cdots (n_j l_j m_j s_j - 1)(j) \cdots (n_k l_k m_k s_k + 1)(k) \cdots \psi_N(N) \} \end{aligned} \quad (2.160)$$

donde los valores propios de $\mathcal{S}^2(i)$ son los mismos para todo i , esto es

$$S(S + 1) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} \quad (2.161)$$

y han sido insertados en la ecuación (2.161). Podemos reescribir la ecuación (2.161) en una forma más conveniente para el cálculo:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{S}^2 \Psi(1, 2, \dots, N) = & \left\{ \frac{3N}{4} + 2 \sum_{k>j}^N s_j s_k \right\} \Psi(1, 2, \dots, N) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^N \left\{ \left(\frac{3}{2} + s_j \right) \left(\frac{1}{2} - s_j \right) \left(\frac{3}{2} - s_k \right) \left(\frac{1}{2} + s_k \right) \right\}^{1/2} \\
 & \cdot \det \{ \psi_1(1) \cdots (n_j l_j m_j s_j - 1)(j) \cdots (n_k l_k m_k s_k + 1)(k) \cdots \psi_N(N) \}
 \end{aligned} \tag{2.162}$$

Visto lo anterior, vemos que, mientras que la elección de un único determinante de Slater [utilizando los espín-orbitales de la ecuación (2.137)] asegura automáticamente que la función de onda será una eigenfunción de \mathcal{L}_z y \mathcal{S}_z , esta función de onda de prueba no será en general, una función propia de \mathcal{L}^2 y \mathcal{S}^2 . Esto significa que, aunque los operadores \mathcal{L}^2 , \mathcal{L}_z , \mathcal{S}^2 y \mathcal{S}_z conmutan entre sí, una función de onda de prueba construida con un sólo determinante de Slater, no será adecuada para la descripción simultánea de los observables asociados con \mathcal{L}^2 y \mathcal{S}^2 .

Sin embargo, la reducida simetría espacial de los sistemas moleculares (recordemos que $[\mathcal{H}, \mathcal{L}^2] \neq 0$ en general), junto con la disponibilidad de programas de ordenador que diagonalizan de manera eficiente matrices de gran tamaño,¹⁷ hacen que la búsqueda de funciones propias de \mathcal{L}^2 no sea de importancia para sistemas moleculares. En otras palabras, sólo será de interés considerar la construcción de funciones propias de \mathcal{S}^2 .

Es útil en este punto, distinguir entre un único determinante de Slater (que puede, o no ser una función propia de \mathcal{S}^2) y combinaciones de determinantes de Slater que son funciones propias de \mathcal{S}^2 . En concreto, definimos una **función de configuración de estado (CSF)** como una eigenfunción de los operadores \mathcal{S}^2 y \mathcal{S}_z , y que es en general, una combinación lineal de determinantes de Slater.¹⁸ Claramente, el caso cuando un único determinante de Slater es también una función de \mathcal{S}^2 es un caso particular de una función de estado de configuración.

Tomemos por ejemplo, un sistema de dos electrones cuya función de onda es

$$\Phi_1(1, 2) = N \det \{ \varphi_1(1)\alpha(1) \quad \varphi_1(2)\beta(2) \} \tag{2.163}$$

donde N es una constante de normalización y φ_1 es un orbital molecular espacial. Tal caso, en el que cada orbital espacial contiene dos electrones, es conocido como un determinante de *capa cerrada* (también usualmente referido como *determinante de capa cerrada restringido*, debido a la restricción de que φ_1 debe estar doblemente ocupado).¹⁹

Aplicando el operador \mathcal{S}^2 de la ecuación (2.162) en la función de onda (2.163) obtenemos

¹⁷La construcción de funciones de onda de prueba que son eigenfunciones de \mathcal{L}^2 y \mathcal{S}^2 tiene el efecto de simplificar y reducir el número de elementos que se calculan en la matriz Hamiltoniana, que era de importante significación práctica antes de la enorme capacidad de las computadoras digitales de gran escala.

¹⁸En una función de estado de configuración cada uno de los determinantes de Slater contiene el mismo conjunto de OMs doblemente ocupados, y un conjunto de OMs simplemente ocupados construidos a partir de un conjunto común de orbitales espaciales pero con diferente espín en cada determinante.

¹⁹Para $2N$ electrones, habría N orbitales espaciales, cada uno formando dos espín-orbitales, uno con espín α y otro con espín β .

$$\begin{aligned}
 \mathcal{S}^2 \Phi_1(1, 2) &= \Phi_1(1, 2) + N \det \{ \varphi_1(1)\beta(1) \quad \varphi_1(2)\alpha(2) \} \\
 &= \Phi_1(1, 2) - \Phi_1(1, 2) \\
 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{2.164}$$

Esto significa que la función de onda en la ecuación (2.163) es función propia de \mathcal{S}^2 , con valor propio

$$S(S + 1) = 0 \tag{2.165}$$

o

$$S = 0 \tag{2.166}$$

La cantidad $2S + 1$ (donde S es el número cuántico total de espín) se llama **multiplicidad de espín**. Para el caso anterior, la multiplicidad de espín es igual a la unidad y se dice que la función de prueba $\Phi_1(1, 2)$ tiene multiplicidad de espín *singulete*. Otros valores de S y la terminología asociada se resumen en el cuadro 2.1.

Número cuántico total de espín (S)	Eigenvalor de \mathcal{S}^2 [$S(S + 1)$]	Multiplicidad de espín ($2S + 1$)	Terminología del estado
0	0	1	singulete
1/2	3/4	2	doblete
1	2	3	triplete
3/2	15/4	4	cuadruplete
2	6	5	quintuplete

Cuadro 2.1: Terminología de estados de espín

2.2.6. Técnicas Computacionales para Sistemas Multielectrónicos usando Funciones de Configuración de Estado

En este apartado utilizaremos los conceptos y resultados de las secciones anteriores en el desarrollo de la **teoría de Hartree-Fock**. Las técnicas que se desprenden de esta teoría forman la base de incontables aplicaciones contemporáneas de la mecánica cuántica molecular, y han permitido obtener una gran cantidad de información de especial interés para los químicos. Puesto de otra manera, un estudio a fondo de la teoría de Hartree-Fock es una condición necesaria para la comprensión de la literatura en química cuántica de las últimas décadas.

Teoría de Hartree-Fock para Sistemas de Capa Cerrada

El objetivo de la **teoría de Hartree-Fock** es encontrar la *mejor descripción orbital en una función de configuración de estado para sistemas multielectrónicos*, ya sea para átomos o moléculas. Para vislumbrar cómo se logra esto, comencemos con algunos comentarios generales.

Consideremos un sistema formado por N electrones y M núcleos con un operador Hamiltoniano no relativista, independiente del tiempo y libre de campos externos dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer dado por:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha j}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.167)$$

donde el término constante de repulsión núcleo-núcleo $\left\{ \sum_{\alpha<\beta}^M [(Z_{\alpha}Z_{\beta})/R_{\alpha\beta}] \right\}$ ha sido omitido por conveniencia.²⁰ Este Hamiltoniano (frecuentemente llamado "Hamiltoniano electrónico" a causa de la omisión de los términos de energía potencial internuclear) también se escribe de la forma

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N h(j) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.168)$$

donde el operador monoeléctrico $h(j)$ es

$$h(j) = -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha j}} \quad (2.169)$$

y representa la suma del operador de energía cinética del j -ésimo electrón y el operador de atracción de ese mismo electrón con cada uno de los núcleos.

Como la ecuación de Schrödinger asociada con el Hamiltoniano de la ecuación (2.168) no puede resolverse exactamente, la motivación fundamental que aparece es de qué manera construir una función de onda aproximada que sea a la vez una representación adecuada del sistema y un objeto matemático fácil de interpretar en términos químicos. La teoría de Hartree-Fock ofrece un gran paso hacia la respuesta de esta interrogante.

La forma de la función de onda aproximada que se elige en muchos casos en la teoría de Hartree-Fock es la de un único determinante de Slater,²¹ compuesto de orbitales unieletrónicos

²⁰El término de repulsión núcleo-núcleo simplemente se puede añadir al final de las consideraciones ya que es constante y por tanto, se omite por conveniencia.

²¹En secciones anteriores hemos advertido que un único determinante de Slater no siempre es suficiente para obtener una adecuada función de onda que sea eigenfunción de S^2 , por lo cual, en general se requieren sumas de varios determinantes de Slater. Para ilustrar conceptualmente el formalismo que hay detrás de la teoría de Hartree-Fock sin embargo, es suficiente considerar tan sólo un determinante.

2.2. MECÁNICA CUÁNTICA MOLECULAR

ortonormales, esto es

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{[N!]^{1/2}} \begin{bmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) & \dots & \chi_N(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \chi_3(N) & \dots & \chi_N(N) \end{bmatrix} \quad (2.170)$$

$$= \mathcal{A} \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_N(N) \}$$

donde

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.171)$$

La teoría de Hartree-Fock establece que el comportamiento de cada electrón puede ser descrito por su propio orbital y el efecto de otros electrones sobre el orbital se incluye sólo a través de los términos del Hamiltoniano.

Estos orbitales χ_i , son funciones tanto de las coordenadas espaciales como de espín del electrón, y por ellos son **espín-orbitales**. El valor esperado de la energía para una función de onda que tiene la forma presentada en la ecuación (2.120) ya ha sido derivada en nuestra discusión sobre determinantes de Slater (sección 2.2.5), y viene dada por:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle - \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle \right] \quad (2.172)$$

donde el subíndice en E_{el} se usa para indicar que se calcula únicamente la energía electrónica (omitiendo los términos de repulsión nucleares) y donde h está dado por (2.169).

Los últimos dos términos de la ecuación (2.172) se conocen como las *integrales de repulsión electrónica* y están dados por:

$$\left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle = \int \int \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.173)$$

y

$$\left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle = \int \int \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(1) \chi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.174)$$

donde la integración se toma sobre ambas coordenadas, espaciales y de espín. La integral en la ecuación (2.173) se conoce como *integral de Coulomb*, ya que describe la interacción de Coulomb entre dos distribuciones de carga, $\chi_i^*(1) \chi_i(1)$ y $\chi_j^*(2) \chi_j(2)$, separadas por una distancia r_{12} . La integral en la ecuación (2.174) se conoce como la *integral de intercambio* y no tiene análogo

clásico directo.

Avanzando en nuestro razonamiento, el problema consiste ahora esencialmente, en idear un procedimiento para determinar los espín-orbitales χ que representen la *descripción orbital óptima* para el sistema. Para ello, vamos a utilizar el *método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange*. Este método es particularmente apropiado para su uso en dicho problema, porque deseamos conservar la ortonormalidad entre orbitales, incluso después de la optimización, y así conservar una expresión para la energía fácil de trabajar. Así mismo, necesitaremos la generalización del método, ya que tanto la forma de los orbitales, como los parámetros dentro de los mismos, serán optimizados. De este modo, estaremos interesados en la minimización de la expresión de energía [ecuación (2.172)], sujeto a la restricción representada por la ecuación (2.171). Escrito en una forma adecuada para llevar a cabo el análisis deseado, queremos minimizar la siguiente expresión:

$$G(\chi) = E_{el}(\chi) - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.175)$$

donde $E_{el}(\chi)$ está dada por la expresión (2.172), y los λ_{ij} son los *multiplicadores de Lagrange* que debemos determinar de una manera que se garantice la ortonormalidad de los orbitales optimizados.

Para llevar a cabo la minimización de la ecuación (2.175), reemplazamos cada orbital χ_i por

$$\chi_i \rightarrow \chi_i + \delta\chi_i$$

donde $\delta\chi_i$ es un cambio infinitesimal en χ_i .

Entonces, la elección de χ_i que minimizará la ecuación (2.175) será una en la cual, un cambio en los orbitales no dará variaciones en G , esto es, $G(\chi)$ estará en un mínimo.²² Esto requiere que

$$\delta G = \delta [E_{el}(\chi)] - \delta \left[\sum_{i,j}^N \lambda_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = 0 \quad (2.176)$$

Desarrollando las operaciones indicadas en la ecuación anterior, obtenemos

²²La condición $\delta G = 0$ se cumple en general para un punto estacionario. Estrictamente, $G(\chi)$ podría ser tanto un máximo como un mínimo. Sin embargo, un mínimo de G es el resultado probable.

$$\begin{aligned}
 0 &= \sum_{i=1}^N [\langle \delta\chi_i | h | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h | \delta\chi_i \rangle] \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\left\langle \delta\chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle + \left\langle \chi_i \delta\chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle + \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \delta\chi_i \chi_j \right\rangle + \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i \delta\chi_j \right\rangle \right] \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left[\left\langle \delta\chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle + \left\langle \chi_i \delta\chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle + \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \delta\chi_j \chi_i \right\rangle + \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j \delta\chi_i \right\rangle \right] \\
 &- \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} [\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle]
 \end{aligned} \tag{2.177}$$

Una manipulación en la igualdad anterior nos permite reescribir

$$\begin{aligned}
 0 &= \sum_{i=1}^N [\langle \delta\chi_i | h | \chi_i \rangle] \\
 &+ \sum_{i,j}^N \left[\left\langle \delta\chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle - \left\langle \delta\chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle \right] \\
 &- \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + (\text{complejo conjugado})
 \end{aligned} \tag{2.178}$$

Llegados a este punto, es oportuna la introducción de dos operadores importantes que simplificarán la notación. El *operador de Coulomb* se define como

$$\mathcal{J}_j(1)\chi_i(1) = \left[\int d\tau_2 \chi_j^*(2)\chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_i(1) \tag{2.179}$$

El operador $\mathcal{J}_j(1)$ multiplica el producto de orbitales $\chi_j^*(2)\chi_j(2)$ por el factor $1/r_{12}$ e integra sobre el intervalo completo de las coordenadas del electrón dos. El resultado de dicha operación actúa sobre el electrón uno y sólo depende de la elección del orbital χ_j . Hagamos notar que $\chi_j^*(2)\chi_j(2)d\tau_2$ es una distribución de carga, y representa la contribución del orbital j a la probabilidad de encontrar al electrón dos en el espacio. Al formar el operador de Coulomb $\mathcal{J}_j(1)$, se integra la distribución de carga sobre todas las posibles coordenadas espaciales y de espín del electrón número dos, ponderando por el factor $1/r_{12}$. El resultado es un *potencial local promedio* en el punto r_1 ; esto significa que, los orbitales de Hartree-Fock se determinan en un campo eléctrico promedio generado por los otros electrones.

De manera similar, se define el *operador de intercambio* $\mathcal{K}_j(1)$ como

$$\mathcal{K}_j(1)\chi_i(1) = \left[\int d\tau_2 \chi_j^*(2) \chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_j(1) \quad (2.180)$$

\mathcal{K}_j se trata de un operador de integración cuyo resultado es una función sólo del electrón uno. Sin embargo, el potencial generado depende ahora del valor de $\chi_i(1)$ en todos los puntos del espacio (y no simplemente de un único punto como en el caso del operador de Coulomb). Por consiguiente, el operador de intercambio se conoce como *operador no local*. Adicionalmente, el operador se define por su acción sobre ambos orbitales χ_i y χ_j , y por tanto, no cuenta con un análogo clásico conveniente. En cualquier caso, tanto el operador de Coulomb como el de intercambio, serán útiles para efectuar el análisis de la ecuación (2.178). La inserción de las ecuaciones (2.179) y (2.180) en la relación (2.178), y la escritura en detalle de las integrales da

$$0 = \sum_{i=1}^N \int d\tau_1 \delta\chi_i^*(1) \left\{ h(1)\chi_i(1) + \sum_{j=1}^N [\mathcal{J}_j(1) - \mathcal{K}_j(1)] \chi_i(1) - \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \chi_j(1) \right\} \quad (2.181)$$

+ (complejo conjugado)

Si la ecuación (2.181) se mantiene para variaciones arbitrarias en χ_i^* (y en χ_i en el término conjugado complejo), debemos exigir que el término que multiplica a $\delta\chi_i^*$ (y $\delta\chi_i$ en el término conjugado complejo), sea igual a cero, de este modo se obtiene

$$\left\{ h(1) + \sum_{j=1}^N [\mathcal{J}_j(1) - \mathcal{K}_j(1)] \right\} \chi_i(1) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \chi_j(1) \quad (2.182)$$

Una ecuación idéntica (excepto por la conjugación compleja) se encuentra para el término conjugado complejo de la ecuación (2.181). El término entre llaves en la igualdad anterior, generalmente se conoce como el **operador de Fock** y es definido de la siguiente manera:

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_{j=1}^N [\mathcal{J}_j(1) - \mathcal{K}_j(1)] \quad (2.183)$$

Nótese que el operador de Fock depende de los orbitales a determinar a través de los operadores de Coulomb y de intercambio. Usando la definición precedente, reescribimos (2.182) como

$$\mathcal{F}\chi_i = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \chi_j, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.184)$$

Estas ecuaciones reciben el nombre de **ecuaciones de Hartree-Fock** y su solución dará la

2.2. MECÁNICA CUÁNTICA MOLECULAR

descripción orbital óptima que puede ser empleada en la construcción de determinantes de Slater para sistemas atómicos o moleculares. Los orbitales χ que resultan de la ecuación (2.184) son conocidos como **orbitales de Hartree-Fock**. Antes de continuar, sin embargo, hay varias simplificaciones que pueden hacerse para convertir el problema en cuestión, en un problema de valores propios, que nos es más familiar llegados a este punto.

Para facilitar la discusión, notemos que las N ecuaciones integrodiferenciales en (2.184) se pueden escribir en su forma matricial como

$$\mathcal{F}\chi = \lambda\chi \quad (2.185)$$

donde χ es un vector columna de los orbitales a encontrar, y λ es una matriz Hermitiana de $(N \times N)$. Dado que λ es Hermitiana, estamos seguros que siempre es posible encontrar una transformación unitaria que diagonaliza λ , es decir,

$$\mathbf{U}^\dagger \lambda \mathbf{U} = \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \varepsilon_{NN} \end{pmatrix} \quad (2.186)$$

donde

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{I} \quad (2.187)$$

Si introducimos esta transformación en la ecuación (2.185), obtenemos

$$\mathbf{U} \mathcal{F} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} \chi = \mathbf{U} \lambda \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} \chi \quad (2.188)$$

Definiendo

$$\mathbf{F}' = \mathbf{U} \mathcal{F} \mathbf{U}^\dagger, \quad (2.189)$$

$$\chi' = \mathbf{U} \chi \quad (2.190)$$

y

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{U} \lambda \mathbf{U}^\dagger \quad (2.191)$$

Encontramos que

$$\mathbf{F}' \chi' = \boldsymbol{\varepsilon} \chi' \quad (2.192)$$

donde la ecuación a resolver se ha simplificado mediante la eliminación de los multiplicadores de Lagrange λ_{ij} situados fuera de la diagonal a través de la transformación unitaria.

En primer lugar, la transformación unitaria de un conjunto ortonormal de funciones, no modifica la propiedad de ortonormalidad del mismo. Es decir, si el conjunto original de orbitales χ es ortonormal, el uso de la transformación dada por la ecuación (2.190), no afectará la característica de ortonormalidad y se cumplirá que

$$\langle \chi'_i | \chi'_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.193)$$

Con respecto al operador de Fock, éste también es invariante a la transformación unitaria (así como la función de onda de Hartree-Fock resultante), y tenemos

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}' \quad (2.194)$$

En consecuencia, para resolver ese conjunto de orbitales de Hartree-Fock que diagonalizan la matriz de multiplicadores de Lagrange, podemos escribir las ecuaciones de Hartree-Fock (2.184) en la forma

$$\mathcal{F}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.195)$$

donde hemos omitido los apóstrofes por conveniencia. La cantidad ε_i puede interpretarse como la **energía orbital de Hartree-Fock** de χ_i . Aunque la ecuación (2.195) guarda una apariencia similar a una ecuación de valores propios *estándar*, no lo es. El operador de Fock \mathcal{F} en (2.195) es particular debido a que su forma depende de cuáles son las autofunciones χ_i . El operador \mathcal{F} es inicialmente desconocido, puesto que los orbitales χ_i no se conocen hasta que las ecuaciones Hartree-Fock (2.195) sean resueltas. Para resolver (2.195) se empieza suponiendo inicialmente un orbital χ_i , que permite calcular un valor inicial de \mathcal{F} . Se utiliza este valor inicial de \mathcal{F} para resolver (2.195) para un conjunto mejorado de orbitales y luego utilizar estos orbitales para calcular un valor de \mathcal{F} mejorado, el cual es utilizado después para resolver un nuevo conjunto mejorado de orbitales, etc. Este proceso se lleva a cabo hasta que no haya un cambio significativo en los orbitales entre una iteración y la siguiente.

Resolver (2.195) para los orbitales de Hartree-Fock de un átomo o molécula con muchos electrones precisa un tremendo esfuerzo de cálculo. Afortunadamente, procedimientos computacionales satisfactorios están disponibles para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock.

Los orbitales que resultan de la solución de la ecuación (2.195) son referidos frecuentemente como los *orbitales canónicos de Hartree-Fock*, para distinguirlos de otras posibles soluciones a las ecuaciones de Hartree-Fock. De hecho, hay un número infinito de soluciones aceptables para las ecuaciones de Hartree-Fock que difieren solamente entre sí por la transformación unitaria de λ o equivalentemente, de χ .

Teoría Hall-Roothaan CLOA-OM-SCF para sistemas de capa cerrada

Hasta ahora, hemos visto que la mejor función de onda monodeterminantal orbital puede obtenerse a través de la resolución de las ecuaciones de Hartree-Fock. Aunque estas ecuaciones se han presentado de una manera que es en principio manejable, el hecho es que (2.184) representa un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales difíciles de resolver directamente. De hecho, las soluciones directas han sido obtenidas en general sólo para sistemas atómicos.

Dado que estamos interesados principalmente en sistemas moleculares, buscamos una alternativa que nos acerque a la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock para una molécula.

Afortunadamente, G. G. Hall y C. C. J. Roothaan propusieron (de forma independiente) un tratamiento muy útil que ha recibido amplia aceptación. La idea básica que introdujeron Hall y Roothaan fue que, si un conjunto completo de funciones de base se utiliza para expandir los orbitales moleculares (a través de una combinación lineal), los orbitales que se determinen pueden expresarse en términos de la base completa. Esto permite convertir el problema de la determinación de los orbitales de Hartree-Fock en un problema mucho más simple: la determinación de los coeficientes de expansión del conjunto de base. Para la determinación de los coeficientes de expansión, el enfoque de Hall y Roothaan utiliza consideraciones energéticas.

Particularmente, estaremos interesados en aquellas moléculas cuyos electrones se encuentren en una **configuración de capa cerrada**.

Sabemos que una capa cerrada (estado singulete), constituye un caso en el que, para cada espín-orbital con espín α , existe un correspondiente espín-orbital cuya descripción espacial es indistinta, pero tiene espín β . Dicho de otra forma, una molécula de N electrones (con N par) se describe en este caso por un determinante de Slater de N espín-orbitales, que a su vez, son descritos por $N/2$ orbitales espaciales, cada uno con un componente de espín α o β . Expresado matemáticamente, tenemos

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \mathcal{A} \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_N(N) \} \quad (2.196)$$

donde los espín-orbitales χ se expresan como

$$\chi_i(1) = \varphi_k(1) \begin{cases} \alpha(\sigma_1) \\ \beta(\sigma_1) \end{cases} \quad (2.197)$$

donde $i = 2k$ cuando i es par e $i + 1 = 2k$ cuando i es impar. Tal caso es conocido como la formulación de la teoría de Hartree-Fock de *capa cerrada restringida*. En general, un caso de este tipo se encuentra en la gran mayoría de los estados fundamentales de las moléculas, por lo que su análisis, incluso aunque representa un caso especial, es de amplia utilidad en química.

Para este caso, la función de onda de Hartree-Fock puede escribirse como

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \mathcal{A} \{ \varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2) \varphi_2(3) \bar{\varphi}_2(4) \cdots \bar{\varphi}_{N/2}(N) \} \quad (2.198)$$

donde φ_i se refiere a un orbital espacial con espín α y $\bar{\varphi}_i$ se refiere al mismo orbital pero con espín β .

La elección particular de un sistema químico de capa cerrada permite la simplificación de las ecuaciones de Hartree-Fock. La integración sobre las coordenadas de espín reduce el número de ecuaciones a $N/2$, y la mitad de los términos de intercambio desaparecen.; esto da el siguiente conjunto de ecuaciones a resolver para los orbitales espaciales:

$$\left\{ h(\mathbf{r}_1) + \sum_{k=1}^{N/2} \left[2\mathcal{J}'_k(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}'_k(\mathbf{r}_1) \right] \right\} \varphi_l(\mathbf{r}_1) = \varepsilon'_l \varphi_l(\mathbf{r}_1), \quad l = 1, 2, \dots, N/2 \quad (2.199)$$

donde los apóstrofes indican energías y operadores orbitales espaciales, esto es,

$$\mathcal{J}'_k(\mathbf{r}_1) \varphi_l(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \varphi_k^*(\mathbf{r}_2) \varphi_k(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \varphi_l(\mathbf{r}_1) \quad (2.200)$$

y

$$\mathcal{K}'_k(\mathbf{r}_1) \varphi_l(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \varphi_k^*(\mathbf{r}_2) \varphi_l(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \varphi_k(\mathbf{r}_1) \quad (2.201)$$

Si definimos **el operador de Fock de capa cerrada** sobre orbitales espaciales como

$$\mathcal{F}'(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_{k=1}^{N/2} \left[2\mathcal{J}'_k(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}'_k(\mathbf{r}_1) \right], \quad (2.202)$$

entonces la ecuación (2.199) puede escribirse como

$$\mathcal{F}'(\mathbf{r}_1) \varphi_l(\mathbf{r}_1) = \varepsilon'_l \varphi_l(\mathbf{r}_1), \quad l = 1, 2, \dots, N/2 \quad (2.203)$$

Por lo tanto, la forma de las ecuaciones de Hartree-Fock para el caso de capa cerrada luce muy similar al caso general de espín-orbitales, excepto que únicamente los orbitales espaciales están involucrados, y se requiere un factor de dos en el término de Coulomb.

Ecuaciones de Campo-Autoconsistente (SCF)

Dadas las ecuaciones de Hartree-Fock modificadas para los orbitales espaciales en (2.203), ahora vamos a centrar nuestra atención en el método de resolución de esas ecuaciones que fue presentado por Hall y Roothaan. Como se indicó anteriormente, en su propuesta, la idea fundamental consiste en que cada orbital en la ecuación (2.203) se expresa en términos de una base establecida:

$$\varphi_l = \sum_t^M c_{tl} \phi_t, \quad l = 1, 2, \dots, M \quad (2.204)$$

donde el conjunto completo de base $\{\phi_t\}$ esta completamente determinado anticipadamente. En ese caso, la determinación de los orbitales de Hartree-Fock φ_l se lleva a cabo mediante la búsqueda de los coeficientes lineales c_{tl} óptimos. En la práctica, la determinación numérica de estos coeficientes lineales es mucho más fácil que intentar resolver las ecuaciones integrodiferenciales de (2.203).

Puesto que estamos primordialmente interesados en sistemas moleculares, es de suma importancia tener en cuenta que los φ_l resultantes de la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock se extienden por todo el espacio de la molécula, y no se hallan simplemente localizados en las regiones que rodean los núcleos. Esto también es de esperarse desde un punto de vista químico, donde la formación de moléculas a partir de átomos está acompañada por una deslocalización de la distribución de carga electrónica. Debido a esto, los φ_l son generalmente referidos como **orbitales moleculares de Hartree-Fock** (OM). Adicionalmente, dado que los conjuntos de funciones de base $\{\phi_t\}$ que se utilizan para formar estos OMs son típicamente orbitales o funciones similares a orbitales atómicos, vemos que la ecuación (2.204) representa la formación de orbitales moleculares usando una **combinación lineal de orbitales atómicos** (CLOA). De este modo, cuando hablamos de la solución a las ecuaciones de Hartree-Fock a través de una expansión en términos de un conjunto de base como se indica en la ecuación (2.204), el procedimiento se conoce usualmente como el enfoque HF-CLOA-OM.

Antes de proseguir, es interesante notar que la ecuación (2.204) es una suma finita. Si el conjunto completo de base que se elige es infinito, el uso de un número finito de elementos de ese conjunto implicará que no se obtendrá una solución exacta a las ecuaciones de Hartree-Fock. De hecho, una de las áreas donde han tenido lugar esfuerzos significativos de investigación es en la elección de conjuntos de base truncados que sean relativamente pequeños, pero que proporcionen una solución suficientemente precisa de la ecuación (2.203) que permita interpretación y predicción químicas. Por el momento, vamos a asumir que una base finita adecuada está disponible, con $M > N/2$.

Si introducimos la ecuación (2.204) en las ecuaciones de Hartree-Fock, obtenemos

$$\sum_t^M c_{tl} \mathcal{F}'(\mathbf{r}_1) \phi_t(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_l' \sum_t^M c_{tl} \phi_t, \quad l = 1, 2, \dots, M \quad (2.205)$$

donde suponemos que los elementos del conjunto base están normalizados. También, vemos que $M > N/2$ orbitales moleculares son determinados por la solución de la ecuación (2.203). Dado que $M > N/2$, las soluciones a la ecuación (2.203) proporcionarán en general, algunos OMs de Hartree-Fock que contienen electrones (*orbitales ocupados* -los primeros $N/2$ orbitales moleculares-) y otros que están vacíos (*orbitales virtuales* -los $M - N/2$ orbitales moleculares restantes-). Por tanto, el número de orbitales moleculares vacantes aumenta a voluntad, a medida que aumenta el tamaño de la base.

Si multiplicamos la ecuación (2.205) por $\phi_s^*(\mathbf{r}_1)$ e integramos sobre $d\mathbf{r}_1$, podemos convertir las ecuaciones integrodiferenciales en ecuaciones matriciales, es decir,

$$\sum_t^M c_{tl} \int d\mathbf{r}_1 \phi_s^*(\mathbf{r}_1) \mathcal{F}'(\mathbf{r}_1) \phi_t(\mathbf{r}_1) = \varepsilon'_l \sum_t^M c_{tl} \int \phi_s^*(\mathbf{r}_1) \phi_t d\mathbf{r}_1, \quad l = 1, 2, \dots, M \quad (2.206)$$

o

$$\sum_t^M F_{st} c_{tl} = \sum_t^M S_{st} c_{tl} \varepsilon'_l, \quad l = 1, 2, \dots, M \quad (2.207)$$

donde definimos los elementos de la *matriz de Fock* \mathbf{F} como

$$F_{st} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_s^*(\mathbf{r}_1) \mathcal{F}'(\mathbf{r}_1) \phi_t(\mathbf{r}_1) \quad (2.208)$$

y los elementos de la *matriz de solapamiento* \mathbf{S} como

$$S_{st} = \int \phi_s^*(\mathbf{r}_1) \phi_t d\mathbf{r}_1 \quad (2.209)$$

Nótese que la ecuación (2.207) toma la forma de la siguiente ecuación matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.210)$$

donde $\boldsymbol{\varepsilon}$ es una matriz diagonal de las energías orbitales:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon'_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon'_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \varepsilon'_M \end{pmatrix} \quad (2.211)$$

Para resolver la ecuación matricial (2.210), observemos en primer lugar que, la ortogonalización del conjunto de base por cualquier método,²³ puede transformar (2.210) en una ecuación "pseudoestándar" de valores propios:

$$\mathbf{FC}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.212)$$

donde las energías orbitales y la forma de la matriz de Fock, son invariantes a las transformaciones que convierten las funciones de base en un conjunto ortonormal.

El siguiente punto a destacar, es que la ecuación (2.212), al igual que la ecuación (2.184), no es una ecuación "estándar" de valores propios, ya que la matriz de Fock depende de los orbitales de Hartree-Fock que se están buscando. Este problema se aborda mediante la resolución de la ecuación (2.212) de forma iterativa. Como un punto de partida, las integrales necesarias se calculan, realizando una primera estimación de los coeficientes c_{ij} , y posteriormente, la ortogonalización se lleva a cabo. El valor de los coeficientes más las integrales calculadas se utilizan para estimar los elementos de matriz, seguido de la solución de la ecuación matricial de Hartree-Fock (2.212). El nuevo conjunto de coeficientes resultantes, se utiliza nuevamente en el mismo proceso. Suponiendo que este proceso converge,²⁴ habrá un punto en el que los coeficientes resultantes de la solución a la ecuación (2.212) sean los mismos que los utilizados para construir la matriz de Fock. Los orbitales resultantes se conocen como *orbitales aproximados de Hartree-Fock*, y serán los mismos que los *orbitales exactos de Hartree-Fock* sólo cuando el conjunto de base utilizado sea completo (**límite de Hartree-Fock**).

Este proceso iterativo se conoce generalmente como el enfoque de **campo auto-consistente** (**SCF** por sus siglas en inglés). Recibe su nombre del hecho de que la estimación inicial de coeficientes es utilizada para calcular un *campo de Hartree-Fock*, es decir, la parte no central (*noncore*) de la matriz de Fock, en el cual se obtienen los nuevos orbitales. Cuando el campo calculado a partir de los orbitales resultantes de la solución a (2.212) es el mismo que el campo en el que se determinaron los orbitales, el campo es auto-consistente y el proceso converge. El proceso global descrito anteriormente se conoce como método **HF-SCF-CLOA**.

En la práctica, una diferencia en el valor de la energía total de $10^{-6} - 10^{-8}$ Hartrees entre iteraciones sucesivas se considera como criterio para alcanzar la convergencia.

Deficiencias de la Teoría de Hartree-Fock

En este apartado discutiremos los errores y limitaciones de la teoría de Hartree-Fock. Las limitaciones a discutir aquí son las inherentes a la propia teoría y son independientes de la elección de la base y la flexibilidad de la función de onda.

²³Los coeficientes originales \mathbf{C} pueden obtenerse a partir de la expresión $\mathbf{C} = \mathbf{TC}'$, donde \mathbf{T} es una matriz de transformación que convierte $\{\phi_t\}$ en un conjunto ortonormal.

²⁴Dependiendo del sistema en consideración, así como la elección de los coeficientes, es posible que el proceso iterativo no converja, oscile o incluso diverja.

Una vez visto que la teoría de Hartree-Fock es una teoría orbital, y determina estos orbitales en un campo promedio generado por los otros electrones, es de esperar, que incluso la solución exacta de Hartree-Fock a un problema, no suministre la energía total exacta para el sistema. La mayoría de las limitaciones de la teoría de Hartree-Fock se discuten haciendo uso del concepto de **correlación electrónica**. Definimos la diferencia entre el valor propio exacto del Hamiltoniano para el estado sujeto a consideración y la energía de Hartree-Fock como **energía de correlación**:

$$\Delta E_{\text{correlación}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad (2.213)$$

donde E_{HF} es la energía de Hartree-Fock calculada utilizando una base completa.

Por lo menos en un sentido cualitativo, esperamos que el error de energía de correlación aumente con el número de electrones en el sistema.²⁵

La experiencia ha demostrado que la magnitud del error de correlación calculado en la ecuación (2.213) es normalmente bastante pequeño comparado con la energía total. Sin embargo, algunas propiedades químicas de interés central (por ejemplo, las *energías de disociación*) con frecuencia son de magnitud similar al error de correlación, lo que conduce a la incapacidad de la teoría de Hartree-Fock de describir estas propiedades.

Una de las principales fuentes de error de correlación electrónica se asocia con el modelo de partícula independiente que forma la base de la teoría de Hartree-Fock. Particularmente, la forma de la función de onda que ha sido elegida en la teoría de Hartree-Fock es un producto antisimetrizado de orbitales monoeléctricos. Por lo tanto, la función de onda no considera explícitamente el movimiento detallado de los electrones entre sí. En cambio, el orbital que describe el movimiento de un electrón dado, se determina en un campo promedio de los otros electrones en el sistema. El Hamiltoniano de Hartree-Fock incluye los operadores de Coulomb y de intercambio [ecuaciones (2.179) y (2.180)] para un electrón que integran sobre todas las coordenadas espaciales y de espín de los electrones en otros orbitales para producir un potencial promedio para la determinación de los orbitales de Hartree-Fock. Por lo que los orbitales optimizados ocupados para un sistema de N electrones están determinados por un operador de Fock que contiene un operador de energía cinética, operadores que representan la atracción de cada electrón con cada uno de los núcleos, además de las interacciones promediadas de Coulomb de cada electrón con los otros $N - 1$ electrones, y una interacción promediada de intercambio entre electrones que tienen el mismo espín.²⁶ En consecuencia, además de tener una interacción interelectrónica promedio, también vemos que el movimiento de los electrones que tienen espines opuestos no está correlacionado en la teoría de Hartree-Fock.

Estas limitaciones conceptuales en la teoría de Hartree-Fock de capa cerrada se relacionan

²⁵También hay que señalar que la energía de correlación definida de este modo representa la diferencia entre dos números calculados teóricamente. En esta definición, no se comparan los resultados provistos por la teoría de Hartree-Fock con los resultados experimentales, ya que estos últimos incluyen correcciones relativistas y contribuciones de punto cero vibracional nucleares.

²⁶Las interacciones de Coulomb y de intercambio garantizan sin embargo, que la probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo espín en el mismo punto del espacio sea cero (*agujero de Fermi*), como se desea conceptualmente.

con la falta de una descripción detallada de los *movimientos correlacionados electrón-electrón* (usualmente llamados **correlación dinámica**). Significa que las propiedades sensibles a estos movimientos, no pueden predecirse satisfactoriamente dentro de la teoría de Hartree-Fock de capa cerrada independientemente de la elección del conjunto de funciones de base.

2.2.7. Más allá de la Teoría de Hartree-Fock

Correlación Electrónica

La teoría de Hartree-Fock proporciona una notable y adecuada descripción de los sistemas moleculares, especialmente cuando se considera la simplicidad conceptual del modelo. Muchas de las propiedades que se predicen sobre la base de esta teoría son precisas. Las energías totales pueden obtenerse con una precisión $> 99\%$ respecto al valor experimental. Sin embargo, se ha visto que el 1% de error (*error de energía de correlación*) da lugar a conclusiones incorrectas en una serie de casos importantes como *energías de disociación, espectros electrónicos y superficies de energía potencial*.

Las medidas que pueden tomarse para ir más allá de las limitaciones de la teoría de Hartree-Fock constituyen la culminación del objetivo planteado en esta revisión teórica. Como veremos, es posible formular una serie de métodos (únicamente los enfoques **post-Hartree-Fock** que se utilizaron en la etapa de cálculos del presente trabajo serán presentados) que en principio, son satisfactorios, y hoy día la implementación de dichas técnicas en programas computacionales es completamente viable. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que estas técnicas no han madurado hasta el punto en el que el uso de cualquiera de ellas proporcione resultados inequívocos y correctos. Por tanto, en el diseño de los estudios que van más allá de la teoría de Hartree-Fock continúa existiendo un considerable factor "artesanal".

De hecho, hay ejemplos en los que grandes conjuntos de base y estudios extensivos dan excelentes resultados, así como casos en los que esfuerzos similares proporcionan pobres resultados. Encontramos también ejemplos en los que conjuntos de base pequeños y estudios modestos proveen de resultados importantes, así como casos en los que tales estudios conducen a conclusiones erróneas. En otras palabras, el tamaño del conjunto de base orbital y la flexibilidad de la función de onda que se requieren para responder a las preguntas de interés químico no son siempre los mismos.

Interacción de Configuración

La función de onda exacta para un sistema de N electrones (en la aproximación de Born-Oppenheimer) puede escribirse como

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_k d_k \Phi_k(1, 2, \dots, N) \quad (2.214)$$

donde cada Φ_k en la expansión anterior se conoce como una **configuración** o **función de**

configuración de estado, con

$$\Phi_k(1, 2, \dots, N) = N_k \det \{ \chi_{1k}(1) \chi_{2k}(2) \cdots \chi_{Nk}(N) \} \quad (2.215)$$

donde N_k es una constante de normalización y los χ_{jk} son espín-orbitales tomados de un conjunto de base completo. Es importante enfatizar que el concepto de *configuración* puede requerir del uso de más de un determinante de Slater en la ecuación (2.215). La construcción de funciones de onda que representan *estados de espín puros* (aquellos estados en los que la función de onda es eigenfunción de S^2 y S_z con valores propios específicos), por lo general se realiza asegurando que cada configuración de la función de onda represente el estado de espín puro de interés. Como ya se ha dicho anteriormente, una combinación lineal de determinantes de Slater a menudo se requiere para construir una configuración de estado específica. En ese caso, una configuración Φ_k consistirá en una suma de factores de determinantes de Slater con coeficientes elegidos para asegurar que la configuración sea función propia de S^2 . Mientras tanto, por cuestiones ilustrativas, continuaremos utilizando un único determinante de Slater para representar una configuración.

El proceso de determinación de los Φ_k y d_k es denominado el método de **interacción de configuración** (**CI**, por sus siglas en inglés). Si se aplica con suficiente detalle, el enfoque CI proporciona resultados de alta precisión. Dada una función de onda CI de la forma establecida en (2.214), la minimización de la expresión de energía puede llevarse a cabo como se hizo en el método variacional lineal (suponiendo que las configuraciones Φ_k ya han sido elegidas), dando lugar al siguiente *determinante secular* que puede ser resuelto para obtener los niveles de energía:

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0 \quad (2.216)$$

donde

$$H_{st} = \int \Phi_k^* \mathcal{H} \Phi_l d\tau \quad (2.217)$$

y

$$S_{st} = \int \Phi_k^* \Phi_l d\tau \quad (2.218)$$

En general, los orbitales y configuraciones tendrán que ser ortonormales, en cuyo caso la matriz de solapamiento \mathbf{S} será diagonal, es decir,

$$S_{st} = \delta_{st} \quad (2.219)$$

y los resultados hallados en secciones previas permiten reescribir los elementos de \mathbf{H} como

$$H_{st} = \sum_{i,j} a_{ij}^{st} h_{ij} + \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl}^{st} g_{ijkl} \quad (2.220)$$

donde

$$h_{ij} = \int \chi_i^* h \chi_j d\tau \quad (2.221)$$

y

$$g_{ijkl} = \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{12}} \right| kl \right\rangle = \int \int \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(1) \chi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.222)$$

Los coeficientes a_{ij}^{st} y b_{ijkl}^{st} varían dependiendo de los orbitales de las configuraciones s y t , pero son constantes una vez que s y t se eligen. Por lo tanto, el principio de la metodología de CI consiste en la determinación de un conjunto adecuado de orbitales ortogonales, la selección de configuraciones, la evaluación de integrales y la resolución de la ecuación secular para determinar los niveles de energía y las funciones de onda asociadas.

El resultado proporcionará, no sólo una función de onda para el estado fundamental, sino también funciones de onda asociadas para estados excitados descritos por la expansión CI. Sin embargo, conseguir este ambicioso resultado no es una tarea trivial.

Antes de describir el método de CI con mayor detalle, es apropiado introducir notación que será de utilidad en posteriores discusiones. Empecemos señalando que, además de los OMs llenos que resultan del estudio de Hartree-Fock, también se determina un conjunto de orbitales vacantes *virtuales*. Por ejemplo, si un conjunto de base de M espín-orbitales se utiliza para describir los OMs de un sistema de N electrones ($M > N$), el enfoque de HF-SCF-OM determinará M OMs de los cuales N están ocupados. Los $M - N$ OMs restantes están desocupados, y se llaman OMs *virtuales*. Tal situación se presenta en la figura 2.1.

Mientras que el determinante de Hartree-Fock es evidentemente la configuración más importante para el estado fundamental en la expansión de CI de la ecuación (2.214), hay muchas otras que pueden formarse; por ejemplo, si utilizamos los OMs vacantes (*virtuales*) resultantes del cálculo Hartree-Fock. De este modo, si el electrón que estaba en χ_N (el OM más alto ocupado) en la configuración de Hartree-Fock se coloca en el orbital χ_{N+1} , podemos construir una nueva configuración. En concreto, si Φ_0 es la configuración de Hartree-Fock:

$$\Phi_0(1, 2, \dots, N) = N_0 \det \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_N(N) \} \quad (2.223)$$

entonces Φ_1 , está dada en este ejemplo por

$$\Phi_1(1, 2, \dots, N) = N_1 \det \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_{N-1}(N-1) \chi_{N+1}(N) \} \quad (2.224)$$

y también se representa en la figura 2.1.

Claramente Φ_1 es tan sólo una de un gran número de configuraciones que se pueden formar de esta forma. En particular, si se utiliza un conjunto de base de M espín-orbitales ($M > N$),

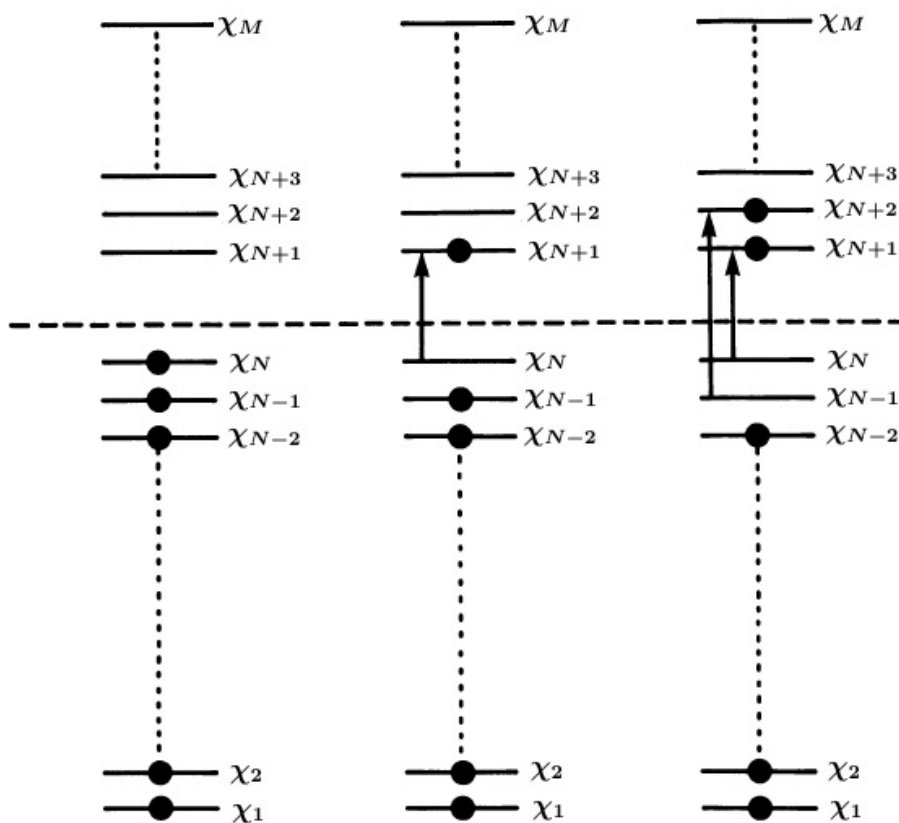


Figura 2.1: Representación de los espín-orbitales (llenos y vacíos) como resultado de los cálculos de Hartree-Fock en un sistema de N electrones usando una base de M espín-orbitales. También se representan excitaciones individuales y dobles.

se pueden formar un total de T configuraciones:

$$T = \binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (2.225)$$

Para el caso anterior, Φ_1 se conoce generalmente como **configuración simplemente excitada**, ya que sólo un electrón ha sido promovido. Si dos electrones son promovidos simultáneamente, por ejemplo, a los espín-orbitales χ_{N+1} y χ_{N+2} (ver figura 2.1), tenemos

$$\Phi_2(1, 2, \dots, N) = N_2 \det \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_{N-2}(N-2) \chi_{N+1}(N-1) \chi_{N+2}(N) \} \quad (2.226)$$

que se conoce como una **configuración doblemente excitada**. La ampliación de la terminología para triples, cuádruples y excitaciones más altas, es obvia.

La función de onda exacta de la ecuación (2.214) se puede escribir usando una notación ligeramente modificada como

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = c_0\Phi_0 + \sum_{a,\alpha} c_a^\alpha \Phi_a^\alpha + \sum_{\substack{a<b \\ \alpha<\beta}} c_{ab}^{\alpha\beta} \Phi_{ab}^{\alpha\beta} + \sum_{\substack{a<b<c \\ \alpha<\beta<\gamma}} c_{abc}^{\alpha\beta\gamma} \Phi_{abc}^{\alpha\beta\gamma} + \dots \quad (2.227)$$

donde Φ_a^α es una configuración en la que una sola excitación de un electrón del espín-orbital ocupado χ_a al espín-orbital vacante χ_α ha tenido lugar. Del mismo modo, $\Phi_{ab}^{\alpha\beta}$ es una configuración en la que una doble excitación de χ_a a χ_α y de χ_b a χ_β ha sucedido, $\Phi_{abc}^{\alpha\beta\gamma}$ es una configuración con triple promoción electrónica, etc. Si todas las configuraciones posibles que se pueden formar a partir de un conjunto de base dado se utilizan en la ecuación (2.227), el cálculo de función de onda se conoce como **full CI**.

Es importante tener en cuenta que el tamaño del cálculo de CI (e implícitamente de *full CI*) depende del número de espín-orbitales que se utilizan. Por ejemplo, un cálculo de *full CI* para un sistema de ocho electrones con una base de 10 espín-orbitales, involucra 45 configuraciones, mientras que un cálculo de CI para el mismo sistema utilizando una base de 20 espín-orbitales, implicará 1 511 640 configuraciones.

Teoría Multiconfiguracional SCF

Como hemos visto en la sección anterior, grandes expansiones de CI son empleadas con frecuencia en estudios de alta precisión. En este apartado presentaremos (al menos conceptualmente) una de las técnicas alternativas que fue empleada en los cálculos químico-cuánticos que sustentan la discusión de esta tesis y que representa un método especializado de CI. Este enfoque reduce sustancialmente el tamaño de las expansiones CI, y al mismo tiempo, aumentan la facilidad de interpretación de la función de onda en términos químicos "tradicionales". Por supuesto, el precio que normalmente se paga por estos beneficios es una pérdida en la precisión absoluta.

La **teoría multiconfiguracional SCF (MC-SCF)** se basa en la observación de que en los métodos de CI convencionales, los orbitales que se utilizan para fines de correlación no suelen ser los óptimos. Por ejemplo, los orbitales virtuales resultantes de los cálculos de Hartree-Fock frecuentemente usados en los estudios de CI, resultan esencialmente de los requerimientos de ortogonalización y no están optimizados para su uso en dichos métodos de correlación electrónica.

A fin de evitar esta dificultad, en el método MC-SCF se optimizan los orbitales empleados con propósitos de correlación, al mismo tiempo que se optimizan los coeficientes lineales de las configuraciones.

Expresado matemáticamente, la función de onda total MC-SCF de un sistema formado por N electrones puede escribirse como

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_a A_a \Phi_a(1, 2, \dots, N) \quad (2.228)$$

donde las Φ_a son configuraciones ortonormales compuestas de un único (o múltiples) determinante de Slater, y A_a es el coeficiente de CI de la configuración Φ_a . En un enfoque convencional de CI, la energía se minimiza sólo con respecto a los coeficientes lineales A_a , y los orbitales utilizados en las configuraciones se asumen conocidos (es decir, fijos respecto a la minimización). En el método MC-SCF sin embargo, los orbitales que conforman cada configuración varían con la finalidad de minimizar la energía total.

Sea Φ_a una configuración de un único determinante de espín-orbitales de Slater:

$$\Phi_a(1, 2, \dots, N) = N' \det \{ \chi_1^a(1) \chi_2^a(2) \cdots \chi_N^a(N) \} \quad (2.229)$$

donde N' es una constante de normalización y

$$\chi_j^a = \sum_k c_{jk}^a \phi_k^a \quad (2.230)$$

En la expresión anterior $\{\phi_a\}$ es el conjunto de base empleado en el estudio. El procedimiento MC-SCF determina los valores óptimos para los coeficientes c_{jk}^a de las funciones de base, así como los coeficientes lineales A_a . Este proceso debe repetirse para cada configuración en la expansión CI de la ecuación (2.228).

La optimización simultánea de coeficientes CI y coeficientes orbitales resulta en dos conjuntos de ecuaciones que tienen que satisfacerse de manera simultánea. El primero de ellos, es usado para obtener las energías totales y coeficientes A_a de CI, y es la ecuación secular familiar:

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{I}) = 0 \quad (2.231)$$

El segundo conjunto de ecuaciones se relaciona con la búsqueda de los orbitales óptimos, y es en éste en el que las complicaciones se producen, ya que los orbitales óptimos pueden, al menos en principio, ser diferentes para cada configuración. Específicamente, la minimización de la energía total de la función de onda dada en (2.228) con respecto a los c_{jk}^a para encontrar los orbitales óptimos [para una base dada $\{\phi_a\}$], conduce a ecuaciones similares a las que aparecen en la teoría ordinaria de Hartree-Fock, pero contienen términos adicionales que aparecen debido a la dependencia de los orbitales con la configuración particular considerada. En particular, las ecuaciones de Fock a resolver están dadas por

$$\mathbf{F}_i \mathbf{C}_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \mathbf{S} \mathbf{C}_j \quad (2.232)$$

donde

$$\mathbf{F}_i = \sum_a n_{ia} A_a^2 \left(\mathbf{h} + \sum_\nu \sum_j n_{ja} t_{ija}^\nu \mathbf{g}^\nu \mathbf{D}_j \right), \quad (2.233)$$

$$(\mathbf{D}_j)_{pq} = c_{jp} c_{jq}, \quad (2.234)$$

$$(\mathbf{g}^\nu)_{pq,rs} = \langle \phi_p | g_{rs}^\nu | \phi_q \rangle \quad (2.235)$$

y

$$(\mathbf{h})_{pq} = \langle \phi_p | h | \phi_q \rangle \quad (2.236)$$

\mathbf{S} es la matriz de solapamiento orbital, n_{ia} es la ocupación del orbital i en la configuración a , h es el operador unielectrónico ordinario de la teoría de Hartree-Fock, t_{ija} es un coeficiente de acoplamiento, y g_{pqrs} es la integral de repulsión electrónica usual. En la ecuación (2.233) se aprecia cómo los diferentes orbitales surgen para diferentes configuraciones, a través de sumas sobre configuraciones (ν y a). Por lo tanto, se asume que los coeficientes de configuración A_a son conocidos en la ecuación (2.233). Dado que los A_a no pueden conocerse hasta que se determinen los coeficientes orbitales, se requiere un proceso de iteración múltiple, con la auto-consistencia en los coeficientes c_{ij} de un OM, necesarios en la solución de la ecuación (2.232), seguida de una *macroiteración* entre las ecuaciones (2.231) y (2.232) hasta que los A_a y c_{ij} son auto-consistentes respecto a la siguiente iteración.

Las dificultades asociadas con esta teoría son la elección del conjunto orbital de base y de las configuraciones (más allá de las primeras que son las obvias). La convergencia del procedimiento MC-SCF es lenta, sin embargo, esfuerzos sustanciales se han producido durante la última década para mejorar la aplicabilidad de la técnica.

Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset

La **Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset** es la base de un método alternativo, no variacional en general, que permite estimar los efectos de correlación y una variedad de propiedades no bien descritas usando la teoría de Hartree-Fock.

Los conceptos básicos subyacentes al enfoque son los de la teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger (sección 2.2.4). Puesto que debemos utilizar algunos de los resultados encontrados anteriormente, será útil comenzar con un resumen de ellos utilizando una notación conveniente. Para un sistema no degenerado cuyas funciones de onda Ψ_n y energías asociadas E_n se desean determinar a través de la solución de

$$\mathcal{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.237)$$

escribimos

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda V \quad (2.238)$$

donde \mathcal{H}_0 es un Hamiltoniano *no perturbado* cuyos valores propios $E_n^{(0)}$ y funciones propias $\Psi_n^{(0)}$

son conocidos, es decir,

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.239)$$

En la expresión (2.238), V es el *potencial de perturbación* y λ es un parámetro (que se fija igual a la unidad). La expansión de $|\Psi_n\rangle$ y E_n en términos de las eigenfunciones y eigenvalores no perturbados, así como de las correcciones nos da

$$|\Psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots + \lambda^k |\psi_n^{(k)}\rangle + \dots \quad (2.240)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (2.241)$$

Expresiones para las primeras correcciones a la energía están dadas por

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle, \\ E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}, \\ E_n^{(3)} &= \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(2)} \rangle \end{aligned} \quad (2.242)$$

Este enfoque ha sido adaptado en la estimación de la energía de correlación formulándolo en términos de la teoría de Hartree-Fock y correcciones de ésta. Específicamente, se escribe el Hamiltoniano como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V \quad (2.243)$$

pero ahora definimos \mathcal{H}_0 como el *Hamiltoniano de Hartree-Fock*, es decir,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i [h(i) + v^{\text{HF}}(i)] = \sum_i f(i) \quad (2.244)$$

donde $f(i)$ es el operador de Fock,

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.245)$$

y

$$v^{\text{HF}}(i) = \sum_j \left\{ \left[\int d\tau_2 \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) \right] \chi_i(1) - \left[\int d\tau_2 \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \right] \chi_j(1) \right\} \quad (2.246)$$

donde χ_j es un espín-orbital de Hartree-Fock. El término de perturbación V representa la corrección de la energía de correlación, y puede ser escrito como

$$V = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - V^{\text{HF}} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{\text{HF}}(i) \quad (2.247)$$

donde hemos definido

$$V^{\text{HF}} = \sum_i v^{\text{HF}}(i) \quad (2.248)$$

Cabe señalar que, como se ha definido anteriormente, \mathcal{H}_0 es un Hamiltoniano para el cual la función de onda Hartree-Fock $\Psi_0^{(0)}$ es una eigenfunción con valor propio

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a \quad (2.249)$$

donde la suma se extiende sobre los orbitales ocupados, y ε_a es la energía orbital de Hartree-Fock. Así, la energía de orden cero $E_0^{(0)}$ no es igual a la energía total de Hartree-Fock, la cual está dada por

$$E_{\text{HF}} = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} [\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle] \quad (2.250)$$

donde la notación

$$\langle ab|cd \rangle = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c^*(1) \chi_d(2) \quad (2.251)$$

ha sido usada.

Sin embargo, puede demostrarse que

$$E_0^{(1)} = \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| V \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} [\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle] \quad (2.252)$$

de modo que

$$E_{\text{HF}} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \quad (2.253)$$

En otras palabras, el uso de funciones de onda de Hartree-Fock asegura que las correcciones perturbativas de orden cero y primero, ya estén incluidas en la energía de Hartree-Fock. De este modo, la primer corrección a la energía de Hartree-Fock se establece por medio de la corrección de energía de segundo orden $E_0^{(2)}$.

En cuanto a la corrección de energía de orden segundo tenemos [a partir de la ecuación (2.97)]

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.254)$$

La suma en la ecuación anterior se toma sobre todos los estados. Adicionalmente, se demuestra que

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ \alpha < \beta}} \frac{\left| \langle \Psi_0 | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_{ab}^{\alpha\beta} \rangle \right|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta} = \sum_{\substack{a < b \\ \alpha < \beta}} \left(\frac{1}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta} \right) [\langle ab | \alpha\beta \rangle - \langle ab | \beta\alpha \rangle]^2 \quad (2.255)$$

donde a y b se refieren a los orbitales ocupados, mientras que α y β se refieren a orbitales virtuales. Correcciones de orden superior también pueden encontrarse, aunque la forma de la expresiones se complica en esta notación.

Selección del Espacio de Configuraciones

La selección del espacio de configuraciones para una función de onda MC-SCF se basa en una partición del espacio orbital en distintas clases que originan ciertas restricciones para los determinantes de Slater o las SCFs dentro de una función MC-SCF. El esquema de partición utilizado en esta tesis se conoce como **método de campo autoconsistente en un espacio activo completo (CASSCF)**, en el que el espacio orbital se divide en:

- Orbitales inactivos. Estos orbitales están doblemente ocupados en todas las configuraciones.
- Orbitales activos. Son aquellos que no tienen restricción en sus números de ocupación en las configuraciones, salvo aquellas impuestas por el espín y la simetría espacial. Los orbitales activos se deben escoger de tal manera que la función de onda CASSCF sea lo suficientemente flexible para representar tanto al sistema como a los procesos de interés y su elección se basa en intuición química.
- Orbitales secundarios. Se encuentran desocupados en todas las configuraciones.

En el método CASSCF, como es usual, se escriben los orbitales χ_j^a que se usan en las funciones de configuración de estado como combinaciones lineales de funciones de base: $\chi_j^a = \sum_k c_{jk}^a \phi_k^a$. Los electrones que no están en orbitales inactivos se llaman *electrones activos*. Las configuraciones de una función de onda CASSCF de un sistema de N electrones con n orbitales inactivos contienen $N - 2n$ electrones en los orbitales activos. Se escribe la función de onda como una combinación lineal de todas las CSFs Ψ_a que se pueden formar distribuyendo los electrones activos en los orbitales activos en todas las formas posibles, teniendo el mismo espín y los mismos valores propios de simetría que el estado tratado: $\sum_a A_a \Phi_a$. Entonces, se lleva a cabo un cálculo MC-SCF para encontrar los coeficientes óptimos c_{jk}^a y A_a . Una elección razonable

es tomar como orbitales activos aquellos OMs que derivan de los orbitales de valencia de los átomos que forman la molécula. Rigurosamente, se define el **espacio activo** como el espacio de CSFs generado por N electrones y m orbitales, restringido por simetría y por multiplicidad de espín. La principal desventaja de los cálculos CASSCF es que la elección del espacio activo reviste una importancia crucial, y depende tanto de la molécula sobre la que se está trabajando como del fenómeno que se esté estudiando. 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 detectarlo.

Teoría de Perturbaciones Multirreferencial Møller-Plesset (MRMP2)

El modelo **MRMP2** es un caso especial de *teoría de perturbaciones de segundo orden en multiconfiguraciones cuasi degeneradas* implementado en el programa **GAMESS (US)**. [16] En este método, la función de onda de orden cero (referencia) es la función de onda CASSCF Ψ_α^{CAS} para el estado de interés α . El operador Hamiltoniano no perturbado es una suma de operadores similares a los de Fock en el que los números de ocupación se sustituyen por los elementos diagonales de la matriz de densidad CASSCF. Más allá de la función multiconfiguracional de orden cero, las funciones propias del Hamiltoniano del espacio activo completo de configuraciones así como las funciones de onda generadas por excitaciones de uno y dos electrones de la función de referencia (espacio S), se consideran a través de la teoría de perturbaciones. La corrección de segundo orden a la energía está dada por

$$E_\alpha^2 = \sum_j \frac{\langle \Psi_\alpha^{\text{CAS}} | V \Phi_j \rangle \langle \Phi_j V | \Psi_\alpha^{\text{CAS}} \rangle}{E_\alpha^0 - E_j^0} \quad (2.256)$$

donde las funciones Φ_j pertenecen al espacio S de determinantes no contraídos.

Hipótesis

Se propone como hipótesis para la presente investigación que *un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales permitiría explicar la distribución y multiplicidad de espín de productos detectados experimentalmente para la interacción $Zr + CH_3CH_3$ en condiciones de aislamiento matricial, sin necesidad de considerar interacciones entre estados de diferente multiplicidad.*

Como se ha dicho anteriormente, el enfoque propuesto de dos reacciones secuenciales ha sido empleado satisfactoriamente en los estudios teóricos previos de las interacciones $Zr + CH_3F$ y $Zr + CH_3CN$ efectuados con la finalidad de analizar los factores que pueden determinar las diferentes distribuciones de productos encontradas en reacciones de aislamiento matricial,[13] así como la diferente multiplicidad de espín que exhiben los productos respecto a los reactivos. Acorde con lo antes mencionado, muy presumiblemente dicho esquema también podría resultar oportuno en la descripción de la interacción $Zr + CH_3CH_3$, la cual, involucra al mismo átomo de metal de transición estudiado previamente por Torres et. al.[13] y una molécula orgánica de naturaleza similar a CH_3F y CH_3CN . Ahora bien, en los estudios experimentales previos sobre las reacciones en condiciones criogénicas de aislamiento matricial de las interacciones antes referidas, no se detectan especies radicales. Razón por la cual, se apuntala la validez del uso de dicho modelo de dos reacciones secuenciales para la interacción investigada, considerando que el radical $CH_3CH_2\cdot$ es observado como producto de la reacción $Zr + CH_3CH_3$ en condiciones de aislamiento matricial.

El esquema planteado se explica a continuación. En una primera reacción, que llamaremos **reacción A**, el átomo de zirconio en estado de espín triplete $Zr(^3F)$ y la molécula orgánica de etano conducen a la formación de los radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ (ver figura 3.1) ambos con una multiplicidad de espín doblete (un electrón desapareado). Las condiciones de aislamiento matricial implican el confinamiento de las especies formadas durante la primera etapa. Por tanto, los radicales formados en la reacción A, pueden ser susceptibles a una posterior recombinación en un proceso que denotaremos como **reacción B**. Dado que los fragmentos radicales formados pueden tener espín α (esquemático como flechas hacia arriba) o β (flechas hacia abajo) indistintamente, la recombinación de dos fragmentos con espín α , generará un producto de adición oxidante con dos electrones desapareados (multiplicidad triplete); lo mismo sucede en la recombinación de dos fragmentos cuyos espines son ambos β . Sin embargo, si un radical con espín α se recombina con otro de espín β , el resultado será la formación de un producto de adición oxidante con espines apareados (multiplicidad de singulete). En otras palabras, la

recombinación de dos fragmentos radicales con espín opuesto (α y β) activan el canal de reacción singlete, vinculado con la formación de dos (de los tres) complejos de adición oxidante informados experimentalmente. De este modo, sobre la base de dicho esquema, se puede explicar tanto la distribución de productos detectada a nivel experimental como la multiplicidad de espín asignada a la misma (con la particularidad de que la multiplicidad de espín que exhiben los productos, difiere de la que presentan los reactivos que les dieron origen), sin considerar interacciones entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.

Por supuesto que la aplicación del enfoque de reacción global expuesto en la figura 3.1 será factible para la interacción de zirconio con la molécula de etano, siempre y cuando la asíntota asociada con las especies radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$, formadas a partir de la abstracción de un átomo de hidrógeno por el centro metálico, aparezca antes de que se alcance el punto máximo correspondiente a la barrera de adición oxidante del zirconio en el enlace $C - H$ del etano.

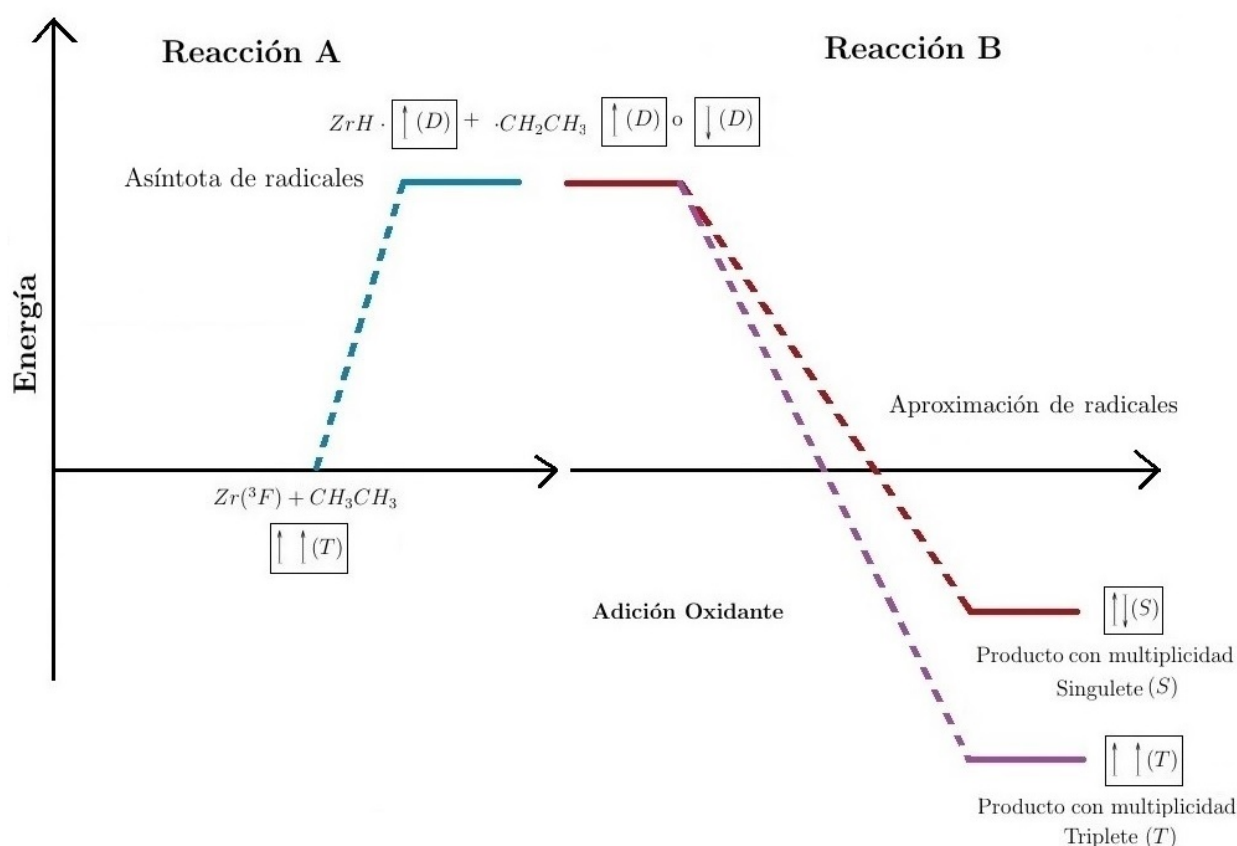


Figura 3.1: Esquema global de dos reacciones propuesto: reacción A) abstracción del átomo de hidrógeno para formar las especies radicales y B) recombinación de las especies radicales para generar los productos de inserción detectados a nivel experimental.

Metodología

Para la interacción investigada se realizaron cálculos CASSCF-MRMP2 con la finalidad de determinar los intermediarios y estados de transición asociados a las trayectorias correspondientes con los estados electrónicos que emergen del estado basal y el primer estado excitado de los reactivos y que pueden vincularse a los productos detectados experimentalmente [$ZrH-CH_2CH_3$, $ZrH_2-(CH_2)_2$ y $ZrH_3-CH=CH_2$] en condiciones de aislamiento matricial.

Para los átomos de hidrógeno y carbono se utilizaron las bases Def2-TZVP que incluyen todos los electrones, publicadas por F. Weigend y R. Ahlrichs.[14] Para el átomo de zirconio se empleó la base optimizada por los mismos autores en conjunción con el pseudopotencial propuesto por Dolg et al.[15] Todos los cálculos se realizaron en un servidor ensamblado para procesadores multi-core (INTEL XEON E5 2650 de 2.00 GHz, 64 GB de memoria DDR3 y disco duro interno de 2 TB) utilizando el programa GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*)[16].

Las etapas de cálculo que suministraron la información necesaria en la elucidación del esquema propuesto en el presente trabajo para la interacción $Zr + C_2H_6$, fueron:

- i) Los resultados informados del estudio experimental previo sobre la reacción de átomos de Zr con etano en condiciones de aislamiento matricial (ver sección 1.2) se tomaron como punto de partida para explorar la **superficie de energía potencial (PES)** de la interacción investigada. Con ello se intentó detectar la trayectoria de mínima energía que une a los reactantes con los tres complejos de adición oxidante detectados experimentalmente.
- ii) En conjunto con la etapa de cálculo anterior, distintas **optimizaciones de geometría** permitieron localizar la **barrera energética** para cada proceso individual y los **puntos estacionarios** sobre la PES.
- iii) Todos los puntos estacionarios hallados fueron caracterizados mediante cálculos de frecuencia a nivel MCSCF. Asimismo, se efectuaron **cálculos de punto simple** CASSCF-MRMP2 para las estructuras de todos los puntos críticos localizados, empleando espacios activos de alrededor de 700 SCFs.

Un cálculo de optimización de geometría (un punto en la curva de energía potencial correspondiente) lleva alrededor de 30 minutos de CPU en el equipo utilizado, mientras que, dependiendo de los vectores de entrada, un cálculo de energía de punto simple se lleva a cabo en aproximadamente 3 minutos.

Resultados y discusión

5.1. Localización de puntos estacionarios en el sistema $Zr + CH_3CH_3$

$Zr + CH_3CH_3$ El cuadro 5.1 presenta las energías CASSCF-MRMP2 [relativas a los reactivos en su estado fundamental, $Zr(^3F_2)$ y C_2H_6] de cada uno de los puntos estacionarios y estados de transición localizados para estados de multiplicidad de espín triplete y singulete.

Cuadro 5.1: Energías CASSCF-MRMP2^(a) (en kcal mol⁻¹) correspondientes a los intermedios, estados de transición (**TS**) y productos relativas a los reactivos en estado fundamental $Zr(^3F_2)$ y C_2H_6 .

Especies	Triplete	Singulete
$Zr + C_2H_6$ (0)	$d^2s^2\ ^3F\ 0$	$d^2s^2\ ^1D\ 16.8$
TS _{0/1}	57.0	34.1
$ZrH - CH_2CH_3$ (1)	-17.3 [$\sim -25.0^{(b)}$]	-7.0
TS _{1/2}	-	3.7
$ZrH_2 - (CH_2)_2$ (2)	-	-37.7 [$\sim -48.0^{(b)}$]

^(a) CASSCF-MRMP2/Def2-TZVP.

^(b) Los valores calculados a nivel 6-311++G(3df,3pd)/SDD-B3LYP por Andrews y colaboradores aparecen entre paréntesis.

Los niveles de energía correspondientes a las estructuras de los puntos estacionarios hallados a lo largo del camino de reacción para ambas multiplicidades de espín, se muestran en la figura 5.1. Un modelo de barras y esferas de la geometría molecular asociada a cada punto crítico se muestra también en esta figura.

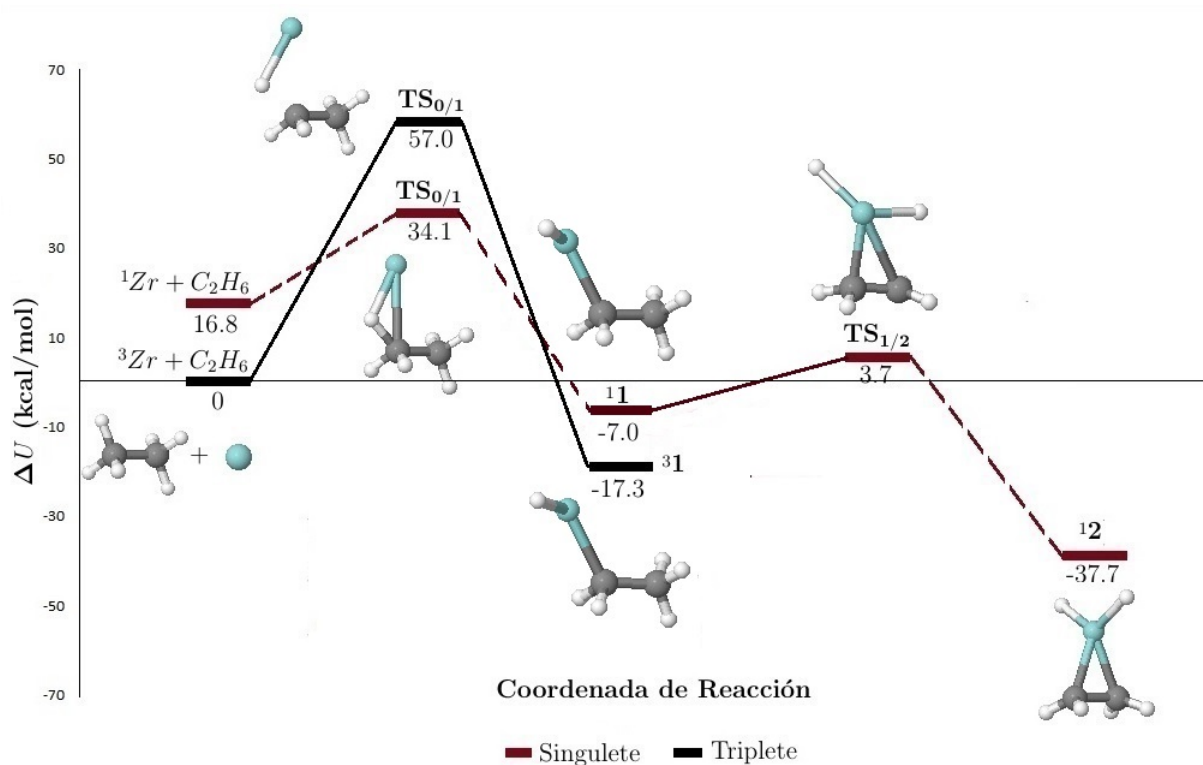


Figura 5.1: Perfil de energía a lo largo de la trayectoria de reacción $Zr + CH_3CH_3 \rightarrow {}^1ZrH_2 - (CH_2)_2$ para los estados de espín triplete y singulete. Los átomos de hidrógeno están representados por esferas blancas, mientras que los átomos de carbono y zirconio se presentan como esferas grises y azules, respectivamente.

Los parámetros geométricos más relevantes para cada uno de los puntos estacionarios y estados de transición se muestran en la figura 5.2.

El estado fundamental del átomo de Zr es un estado triplete 3F ($4d^25s^2$). Los efectos multiconfiguracionales resultan importantes en la determinación de la energía atómica correcta con diferentes estados del metal de transición. El Zr con la configuración d^2s^2 puede dar origen a los estados más bajos 3F y 1D . Se obtuvo una diferencia de energía entre 3F y 1D de 16.8 kcal mol $^{-1}$ que difiere en 4 kcal mol $^{-1}$ del valor experimental de 12.8 kcal mol $^{-1}$. [17]

El primer intermedio de reacción $ZrH-CH_2CH_3$ al igual que el átomo de Zr en el estado fundamental, también muestra multiplicidad triplete en su estado fundamental.

Sin embargo, el producto principal de la reacción $[ZrH_2-(CH_2)_2]$ exhibe un estado de bajo espín singulete, en buen acuerdo con las observaciones experimentales y cálculos DFT KS/B3LYP de Andrews y colaboradores. [12] No se detectó una trayectoria de reacción singulete que conecte a las especies $ZrH_2-(CH_2)_2$ y $ZrH_3-CH=CH_2$ (esta última también detectada

5.1. LOCALIZACIÓN DE PUNTOS ESTACIONARIOS EN EL SISTEMA $Zr + CH_3CH_3$

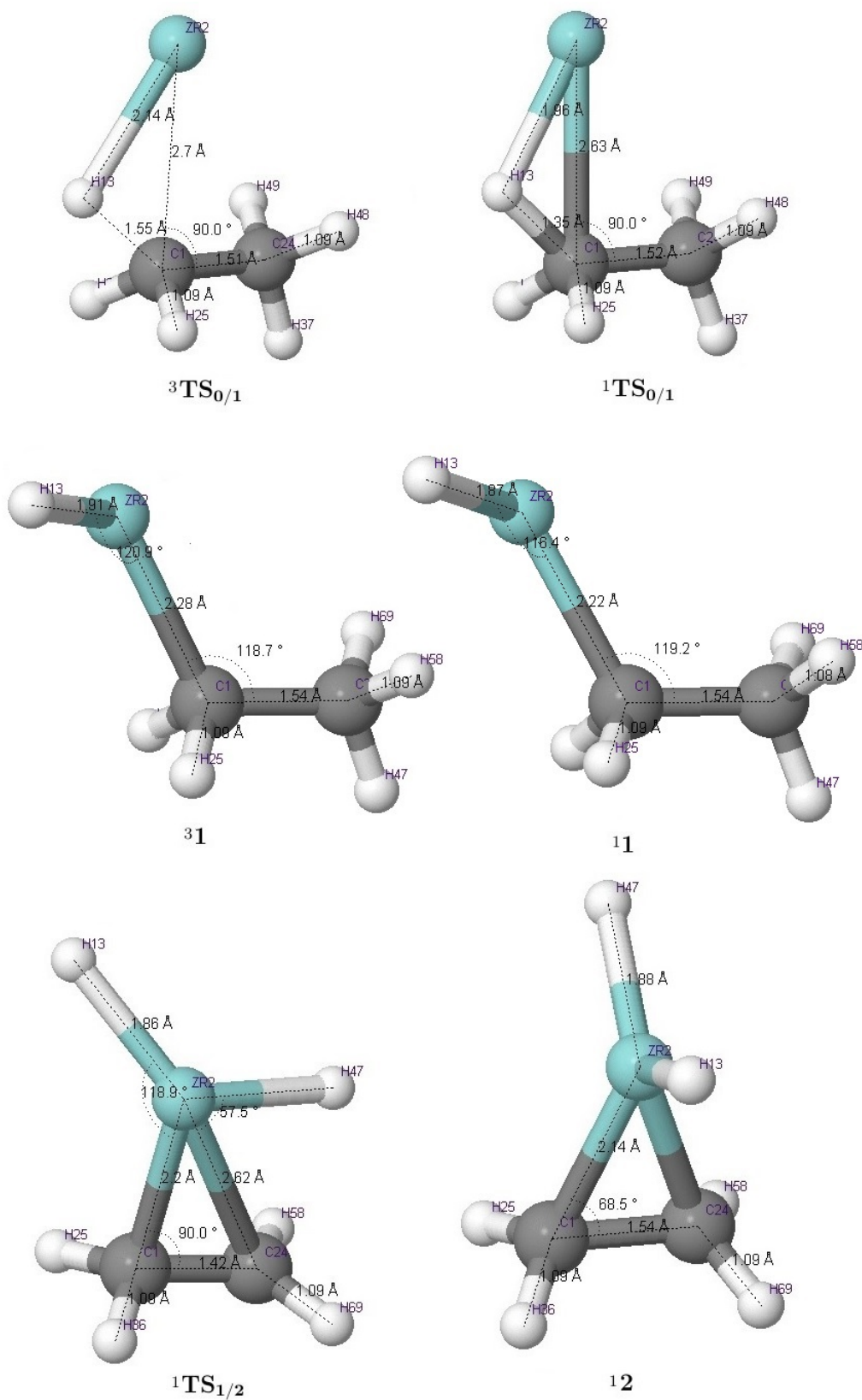


Figura 5.2: Geometrías de equilibrio de los intermedios, estados de transición y productos de la reacción $Zr + CH_3CH_3$ con estados de espín triplete y singlete (longitudes de enlace en Å, ángulos de enlace en grados). Las estructuras **1** y **2** en ambos estados de espín presentan simetría C_1 y C_{2v} , respectivamente.

a nivel experimental).

La figura 5.1 muestra el perfil de energía a lo largo del camino de reacción que une a los reactivos con el primer intermedio de reacción $^3\mathbf{1}$ (intermediario consistente con el detectado experimentalmente en condiciones de aislamiento matricial). De la misma figura, se desprende la existencia de una barrera energética considerable de alrededor de $57.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la formación del primer intermedio de reacción a partir de los reactivos en el estado fundamental. En vista de que esta barrera de energía es relativamente grande, no se esperaría que la reacción proceda a través de esta trayectoria.

5.2. Viabilidad de formación de radicales

Una vez que se asumió que la trayectoria calculada de reacción que conecta a los reactivos con el primer intermediario $^3\mathbf{1}$ no es energéticamente favorable, se efectuó un análisis acerca de la viabilidad de formación de especies radicales en el medio confinado. Específicamente, se calculó la energía electrónica de los fragmentos radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ juntos y sin interactuar. Esto se logró partiendo de la estructura de inserción $H - Zr - CH_2CH_3$ con un valor del ángulo $H - Zr - C$ de 180.0° . Con base en esta estructura, se separó paulatinamente $ZrH\cdot$ del fragmento no metálico $CH_3CH_2\cdot$ (ver figura 5.3).

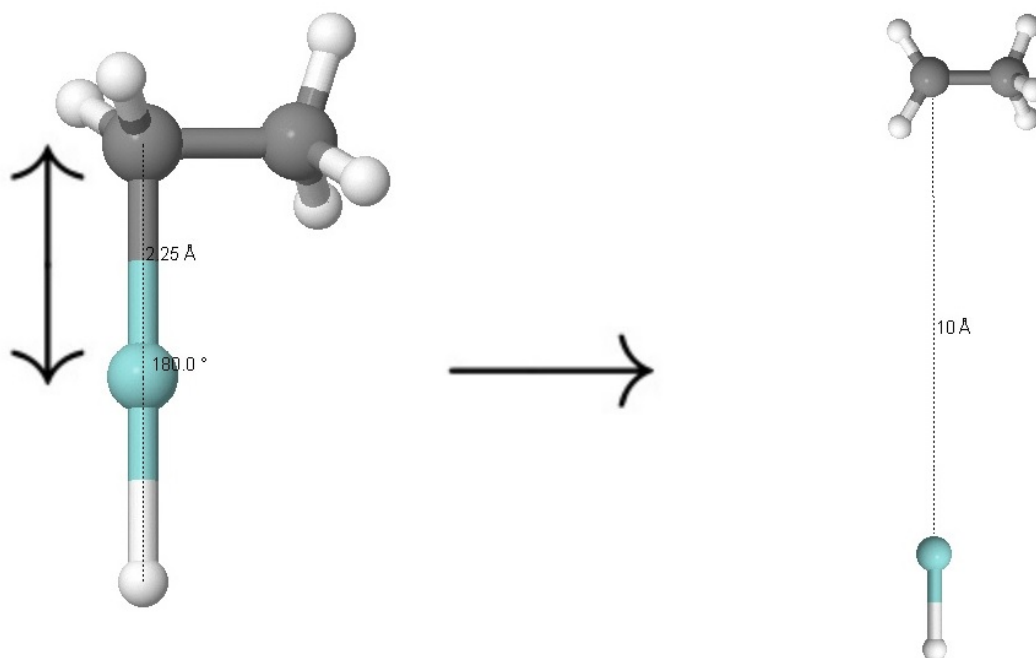


Figura 5.3: Modelo de barras y esferas que esquematiza la detección de la energía electrónica de las especies radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$.

5.2. VIABILIDAD DE FORMACIÓN DE RADICALES

Un cálculo de optimización global a una distancia suficientemente grande entre $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ (para asegurar que ambos radicales no interactúan significativamente), es conveniente para estimar la energía electrónica de los fragmentos radicales. Sobre la base del cálculo de optimización global de geometría para las especies $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ juntas y sin interacción, se encuentra que las asíntotas de radicales libres aparecen a tan sólo $21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $21.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de los reactivos en el estado fundamental para estados de espín triplete y singulete, respectivamente. Es importante resaltar que la energía electrónica de los fragmentos radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ es mucho menor comparativamente que la barrera de energía hallada para la inserción del centro metálico en el enlace $C-H$ (ver figura 5.4).

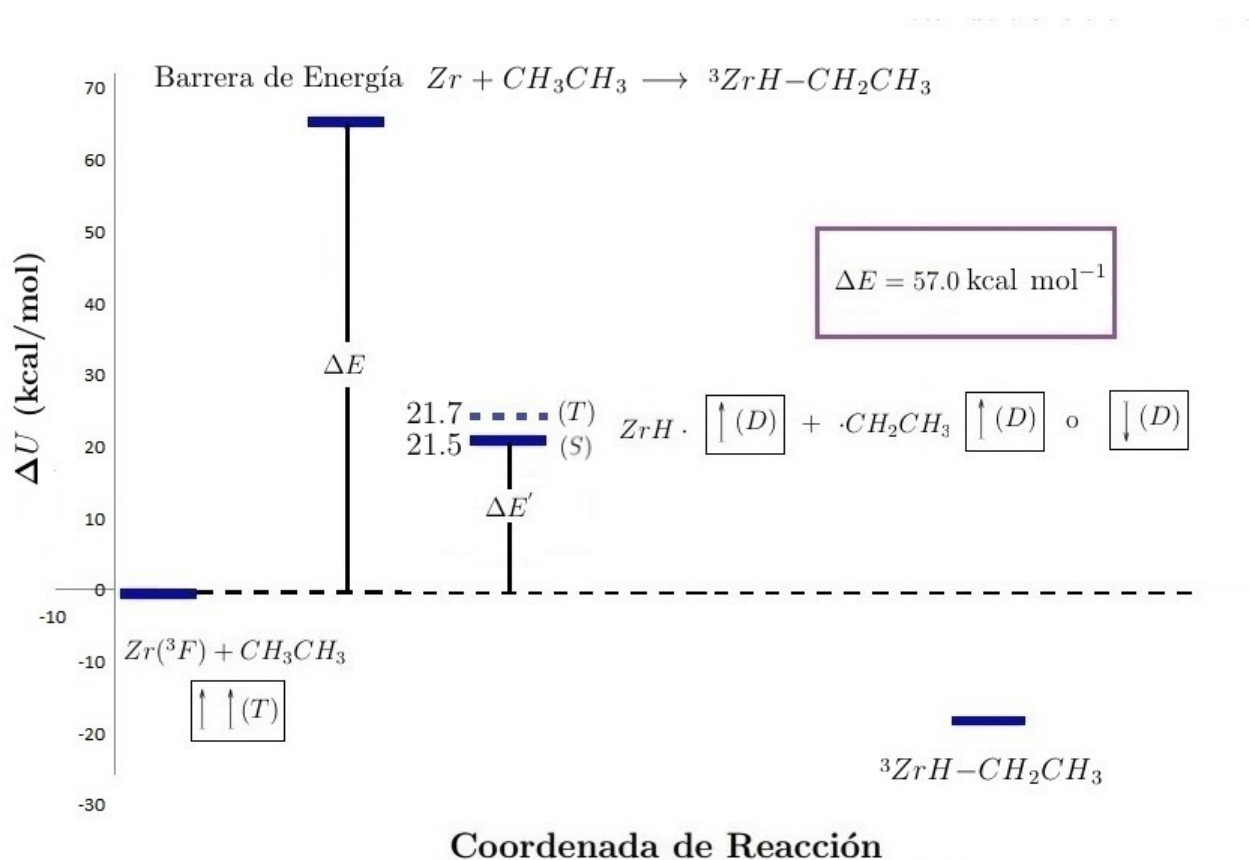
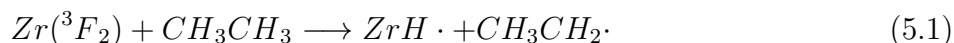


Figura 5.4: Barrera energética de inserción del átomo de Zr en el enlace C-H vs asíntota de radicales libres.

Es decir, los radicales se encuentran energéticamente disponibles en relación con los reactivos para esta interacción. Por tanto, es factible que los fragmentos radicales pudieran llegar a formarse durante la interacción entre zirconio y etano en condiciones de aislamiento matricial. En consecuencia, se propone que en una primera etapa (**reacción A**), el átomo de Zr reacciona con C_2H_6 formando los radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ (ambos con multiplicidad de espín doblete).²⁷

²⁷Se plantea que la energía necesaria para que esta primera transformación tenga lugar es suministrada por el láser durante la ablación de átomos metálicos.



Esta propuesta está respaldada por el hecho de que el radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ es detectado en el estudio de la interacción en condiciones de aislamiento matricial.[12]

Las propiedades principales de las funciones de configuración de estado que más contribuyen en las expansiones variacionales CASSCF de los estados electrónicos triplete y singulete asociados con los fragmentos radicales se presentan en el cuadro 5.2.

Cuadro 5.2: *Coefficientes de expansión lineal y ocupaciones electrónicas de orbitales activos para las configuraciones dominantes Ψ_a en las funciones de onda CASSCF correspondientes a los estados de espín triplete y singulete de radicales $\text{ZrH}\cdot$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$.*

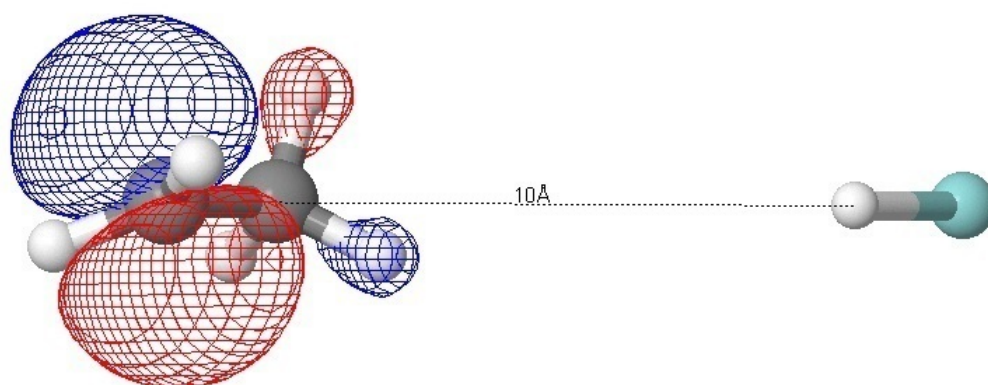
CSFs dominantes en las funciones de onda CASSCF de radicales libres		
Estado de espín	Coefficiente	Ocupación de los orbitales activos
Triplete	-0.953353	222+0+
Singulete	0.704140	222+-000

De acuerdo con el cuadro 5.2, la CSF dominante en la función de onda CASSCF ligada al estado electrónico de radicales con multiplicidad triplete, tiene a los OMs activos inferiores cuarto y sexto semiocupados. De igual modo, en la configuración principal de la función de estado singulete, el cuarto OM activo inferior está ocupado por un electrón con espín α , mientras que un electrón con espín β se sitúa en el quinto OM activo más bajo en energía. Al respecto, las formas de los OMs²⁸ parcialmente ocupados en las configuraciones predominantes de radicales, así como los orbitales atómicos²⁹ (de energías razonablemente similares y simetrías adecuadas) que contribuyen de manera significativa en la expansión lineal OM-CLOA del orbital molecular en cuestión, se presentan en la figura 5.5 y 5.6 para estados triplete y singulete, respectivamente.

Resulta oportuno advertir que para ambos estados de espín, mientras que uno de los OMs activos semiocupados se encuentra esencialmente deslocalizado en el *fragmento metálico*, el otro se halla deslocalizado primordialmente en el *no metálico*, como es de esperar químicamente.

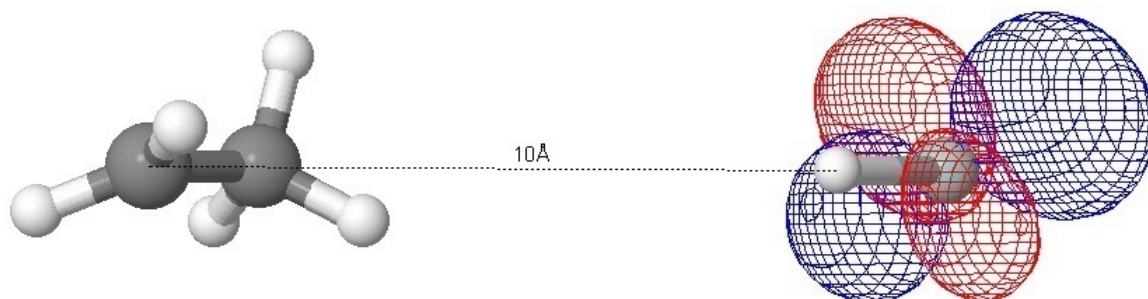
²⁸La forma de un orbital molecular se define como una superficie de densidad de probabilidad constante que encierra una gran parte de la probabilidad (digamos un 90 %) de encontrar al electrón. El módulo de la función de onda es constante en la superficie de un OM.

²⁹Cada OA en la expansión lineal OM-CLOA es en realidad una función de base (OA aproximado) cuya forma viene dada por la ecuación (B.10) (ver apéndice B).



Contribución sustancial al cuarto OM activo semiocupado	
Orbital Atómico (OA)	Coefficiente del OA en el OM-CLOA
$C2_{p_y}$	-0.401
$C2_{p_z}$	-0.167

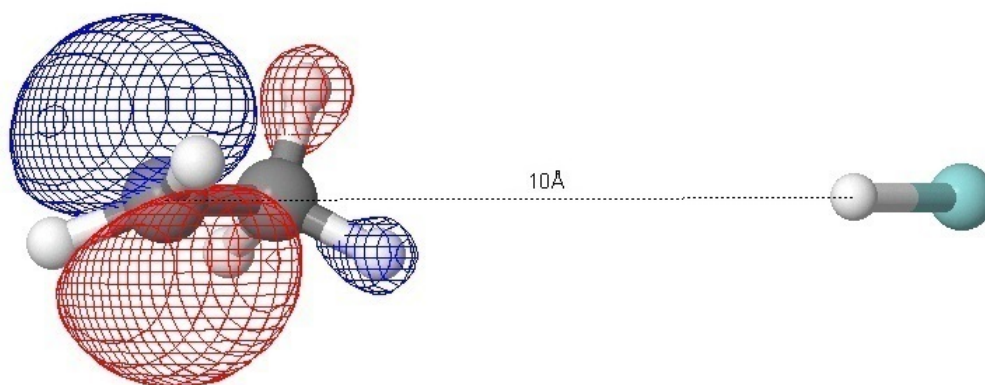
(A)



Contribución sustancial al sexto OM activo semiocupado	
Orbital Atómico (OA)	Coefficiente del OA en el OM-CLOA
Zrd_{y^2}	0.468
Zrd_{z^2}	-0.423
Zrd_{xz}	0.396
Zrd_{yz}	0.516

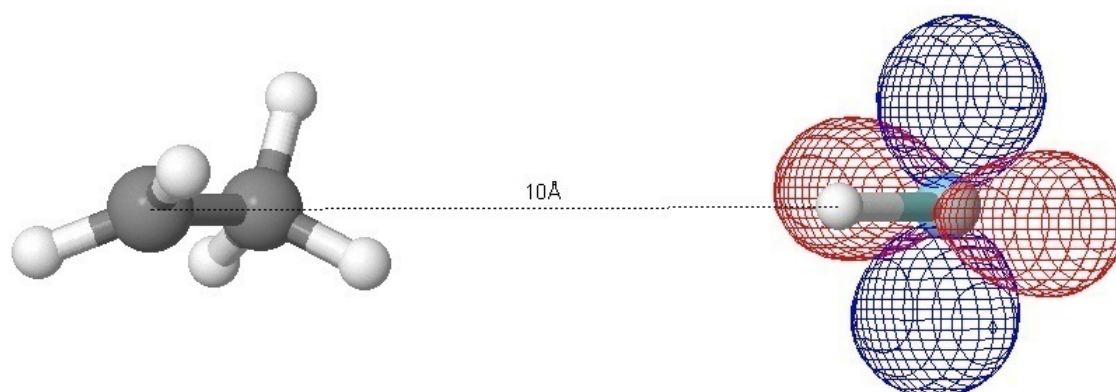
(B)

Figura 5.5: Forma y contribuciones preponderantes de los orbitales moleculares activos simplemente ocupados en la configuración dominante de la función de onda triplete asociada con el estado electrónico de los radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$. Ambos OMs (A) y (B) se encuentran ocupados por un único electrón con espín α . La superficie azul corresponde a un valor positivo de la función de onda y la superficie roja a uno negativo.



Contribución sustancial al cuarto OM activo semiocupado	
Orbital Atómico (OA)	Coefficiente del OA en el OM-CLOA
$C2_{p_y}$	0.405
$C2_{p_z}$	-0.163

(C)



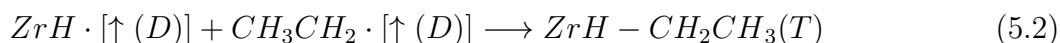
Contribución sustancial al sexto OM activo semiocupado	
Orbital Atómico (OA)	Coefficiente del OA en el OM-CLOA
Zrd_{y^2}	0.417
Zrd_{z^2}	-0.417
Zrd_{xz}	0.262
Zrd_{yz}	0.476

(D)

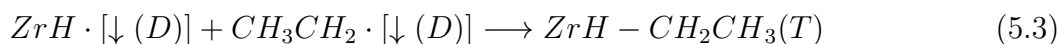
Figura 5.6: Forma y contribuciones preponderantes de los orbitales moleculares activos simplemente ocupados en la configuración dominante de la función de onda CASSCF singlete asociada con el estado electrónico de los radicales $ZrH\cdot$ y CH_3CH_2 . El OM (C) está ocupado por un sólo electrón que tiene espín α . En el OM (D) encontramos un único electrón con espín β .

5.3. Recombinación de radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$.

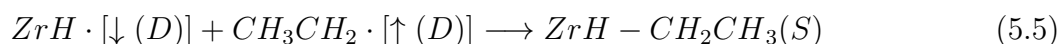
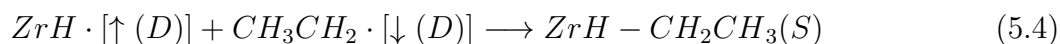
Como se discutirá más adelante, los cálculos llevados a cabo permiten proponer que, *en virtud de las condiciones de confinamiento en la matriz, los fragmentos radicales generados en la reacción A, se recombinan en una segunda etapa (reacción B), formando así el primer producto de adición oxidante $ZrH-CH_2CH_3$* . Como se ha señalado previamente en el capítulo 3, existen un total de cuatro formas de recombinación posibles de los fragmentos radicales, a saber, (i) la recombinación de dos fragmentos con espín α , da origen al producto $ZrH-CH_2CH_3$ que tiene multiplicidad triplete (T):



análogamente, (ii) la recombinación de dos radicales con espín β genera la misma especie $ZrH-CH_2CH_3$, en un estado de espín que tiene dos electrones desapareados:



Por otro lado, (iii) cuando logran concertarse las especies $ZrH\cdot$ con espín α y $CH_3CH_2\cdot$ con espín β , conducen a la formación de $ZrH-CH_2CH_3$ con multiplicidad singulete (S). Exactamente el mismo resultado se obtiene para (iv) la unión de $ZrH\cdot$ con espín β y $CH_3CH_2\cdot$ con espín α :



En consecuencia, *siempre que dos fragmentos radicales con espín opuesto se recombinen, el canal de reacción singulete se activa*. Esta idea se ilustra en la figura 5.7, en la cual se presenta un perfil de energía potencial de los radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ en función de la distancia $C1 - Zr$ para estados de espín singulete. Dentro del esquema de reacción propuesto en el presente trabajo, el perfil referido puede interpretarse como una curva de recombinación de radicales. Identificamos de inmediato, que el mínimo local en la curva de recombinación de radicales coincide con el estado electrónico vinculado al punto estacionario $^1\mathbf{1}$. Apoyados sobre esta línea de argumentación se concluye, entonces, que la recombinación de los fragmentos radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ con espines mutuamente opuestos [ecuaciones (5.4) y (5.5)] permite la activación del canal de reacción singulete.

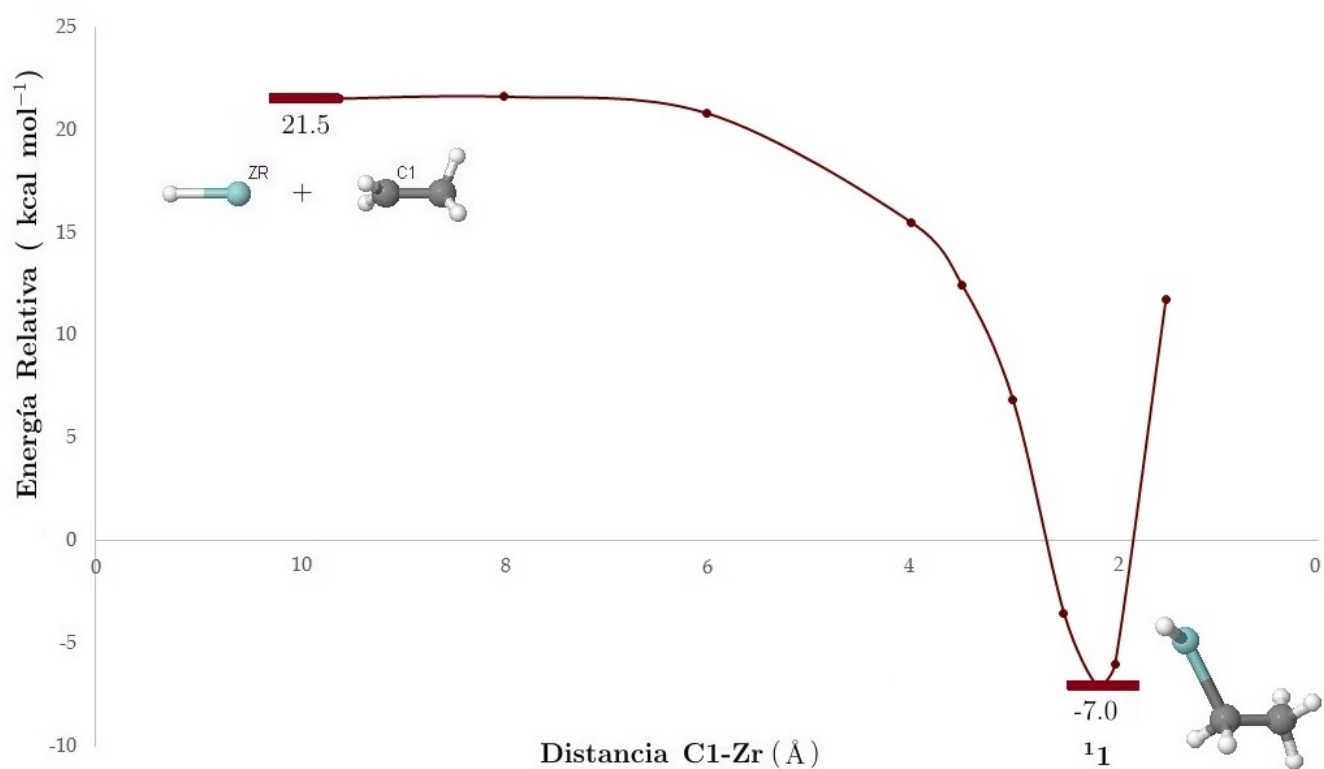


Figura 5.7: Curva de energía potencial para la recombinación de los radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ a través del canal singulete. El mínimo local corresponde al estado estacionario 11 .

5.3. RECOMBINACIÓN DE RADICALES $ZrH\cdot$ Y $CH_3CH_2\cdot$.

Naturalmente que la descripción de recombinación de radicales queda completa analizando lo que sucede en la curva de energía potencial de $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ a lo largo de la distancia $C1 - Zr$ para estados de espín triplete (figura 5.8). Lo que interesa resaltar de dicho perfil energético de recombinación es la presencia de un mínimo local que concuerda con el estado electrónico ligado con el punto estacionario ${}^3\mathbf{1}$.

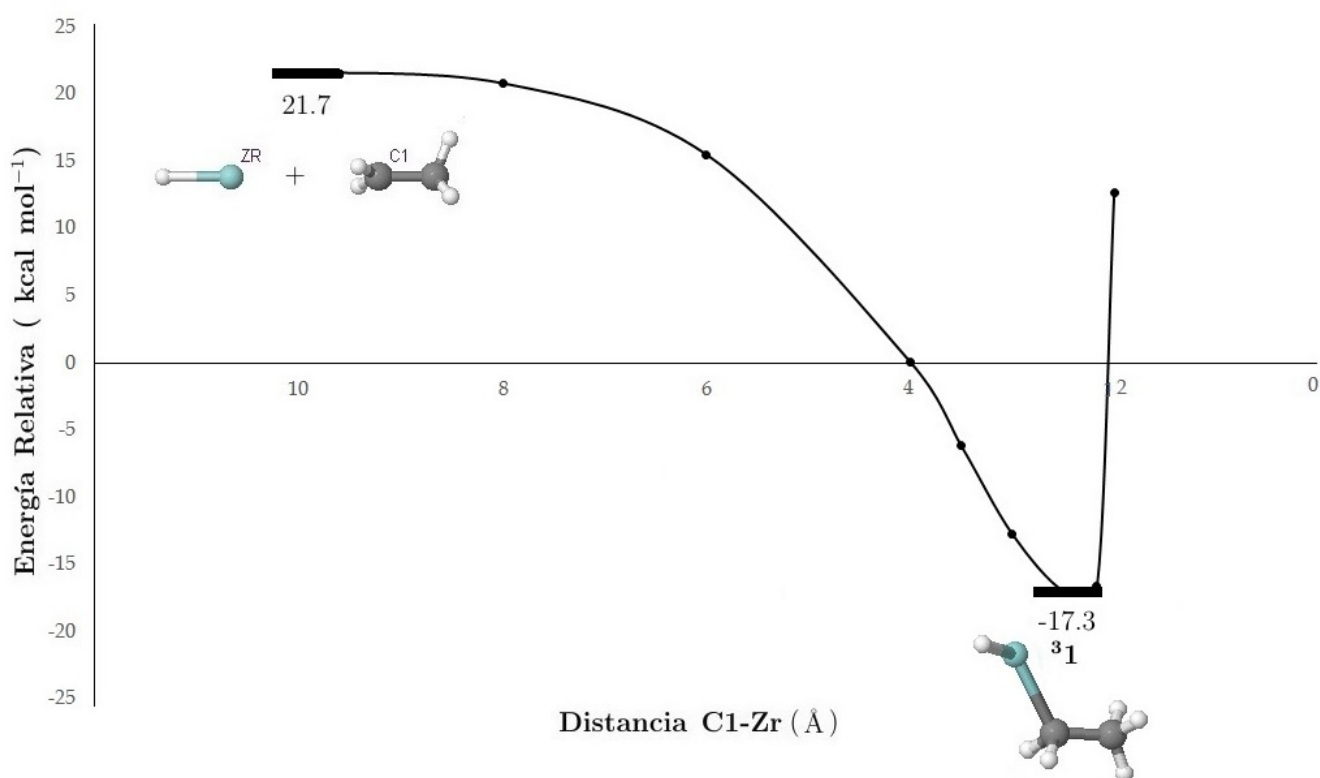


Figura 5.8: Curva de energía potencial para la recombinación de los radicales para el estado triplete.

En ese caso, ambos intermedios (${}^3\mathbf{1}$ y ${}^1\mathbf{1}$) se generan dentro de la matriz de reacción. No obstante, la especie $ZrH - CH_2CH_3(T)$ (${}^3\mathbf{1}$) es 10.3 kcal mol⁻¹ menor en energía que su contraparte singulete (${}^1\mathbf{1}$) y por ende, se encuentra más favorecida energéticamente (ver figura 5.1). En efecto, la evidencia experimental disponible indica que uno de los productos principales de la reacción de átomos de Zr con CH_3CH_3 en condiciones de aislamiento matricial es el complejo estable ${}^3\mathbf{1}$.

5.4. Evolución del estado electrónico asociado con la especie $ZrH - CH_2CH_3(S)$ a través de la trayectoria de reacción singulete

Una vez formada la estructura $ZrH - CH_2CH_3(S)$ ($^1\mathbf{1}$), la reacción puede proseguir sobre el camino de energía potencial mínima hacia el compuesto cíclico $ZrH_2-(CH_2)_2(S)$ ($^1\mathbf{2}$) a través del estado de transición $\mathbf{TS}_{1/2}$ con energía de 17.3 kcal mol⁻¹ (ver figura 5.1). El enlace $C2 - H4$ se elonga significativamente de 1.10 Å a 2.25 Å en $\mathbf{TS}_{1/2}$, mientras que la longitud de enlace $Zr - H4$ se convierte en 1.84 Å. Esto pone en evidencia la ruptura del enlace $C2 - H4$ y la formación de una unión química $Zr - H4$. Y más aún, en $\mathbf{TS}_{1/2}$ la distancia de enlace $C1 - C2$ disminuye 0.11 Å en comparación a la de $^1\mathbf{1}$, lo que implica una tendencia a la creación de una doble ligadura $C=C$. Posteriormente, el $H4$ continúa alejándose del $C2$ en sentido antihorario alrededor del átomo de Zr hasta formar la geometría de equilibrio del compuesto dihidruro metalociclopropano $^1\mathbf{2}$ con simetría C_{2v} (ver figura 5.2). El cálculo de IRC sobre la PES de $^1\mathbf{1} \rightarrow ^1\mathbf{2}$ muestra que el estado de transición $\mathbf{TS}_{1/2}$ conecta a los puntos estacionarios $^1\mathbf{1}$ y $^1\mathbf{2}$ en direcciones de avance y retroceso, respectivamente. El paso $^1\mathbf{1} \rightarrow ^1\mathbf{2}$ es marcadamente exotérmico por 24.9 kcal mol⁻¹.

Por otro lado, se intentó detectar una trayectoria de mínima energía sobre la PES de reacción que vinculara al par de compuestos $ZrH_2-(CH_2)_2(S)$ y $ZrH_3-CH=CH_2(S)$.³⁰ La estrategia llevada a cabo para tal propósito consistió en suponer que en una última etapa, un tercer hidrógeno, $H2$, migra desde el $C1$ hasta el átomo metálico de Zr . La migración de $H2$ hacia el Zr para la formación de un grupo ZrH_3 , fue explorada en la PES partiendo de la estructura cíclica $ZrH_2-(CH_2)_2(S)$ a través de tres distintos enfoques:

1. Ataque del átomo de Zr sobre el $H2$ del $C1$: Se realizaron cálculos de U optimizando simultáneamente todos los parámetros geométricos del sistema (ángulos de enlace, ángulos diedros y longitudes de enlace) excepto el ángulo $C1 - Zr - H2$ ($\angle C1 - Zr - H2$), el cual fue variado de 19.7° [su valor original en $ZrH_2-(CH_2)_2(S)$] a 180.0° en incrementos sucesivos de 2.5° y/o 5.0° (ver figura 5.9).
2. Rotación de los átomos $H2$ y $H3$ sobre el plano $C1C2Zr$, seguida del ataque del Zr sobre el $H2$: Se ajustaron los ángulos diedros de $H2$ y $H3$ para que estos átomos se localizaran justo en el plano $C1C2Zr$. Evidentemente, el proceso anterior supone un costo energético inicial. Luego de la rotación de ambos átomos, se llevaron a efecto cálculos de U optimizando todos los parámetros estructurales excepto el $\angle C1 - Zr - H2$, el cual fue variado de 30.6° [su valor inicial después de la rotación de hidrógenos] a 90.0° en incrementos sucesivos de 2.5° y/o 5.0° (ver figura 5.10).
3. Rotación de los átomos $H2$ y $H3$ sobre el plano $C1C2Zr$ y posterior apertura del $\angle C2 - C1 - Zr$: En una primera etapa se variaron los ángulos diedros de $H2$ y $H3$ para que ambos átomos se situaran sobre el plano $C1C2Zr$. Enseguida, se realizaron cálculos de

³⁰Los trabajos experimentales advierten que el compuesto $ZrH_3-CH=CH_2(S)$ también es detectado en condiciones de aislamiento matricial. Habría que mencionar también que un cálculo de punto simple CASSCF-MRMP2/Def2-TZVP de la geometría informada por Andrews para ese mismo compuesto (ver figura 1.3), pone de manifiesto la estabilidad del complejo trihidruro, situándolo a -26.0 kcal mol⁻¹ por debajo de los reactivos en su estado fundamental.

5.4. EVOLUCIÓN DEL ESTADO ELECTRÓNICO ASOCIADO CON LA ESPECIE $ZrH - CH_2CH_3(S)$ A TRAVÉS DE LA TRAYECTORIA DE REACCIÓN SINGULETE

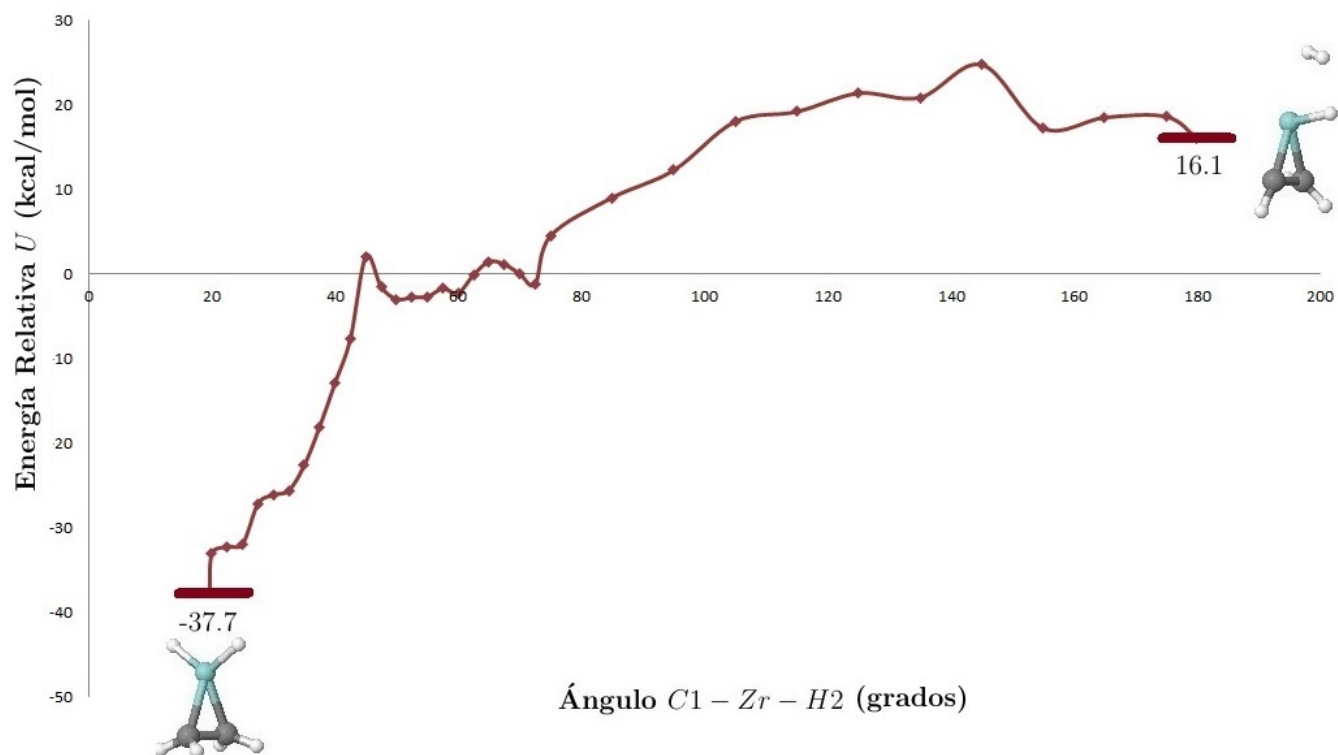


Figura 5.9: Curva de energía electrónica optimizada U a lo largo de la coordenada de reacción $\angle C1 - Zr - H2$ para estados de espín singulete. La curva no exhibe un mínimo local de U que corresponda a la especie $ZrH_3 - CH = CH_2(S)$.

U optimizando simultáneamente todos los parámetros geométricos del sistema excepto el $\angle C2 - C1 - Zr$, el cual fue variado de 292.8° (su valor inicial) a 222.5° en decrementos sucesivos de 2.5° (ver figura 5.11).

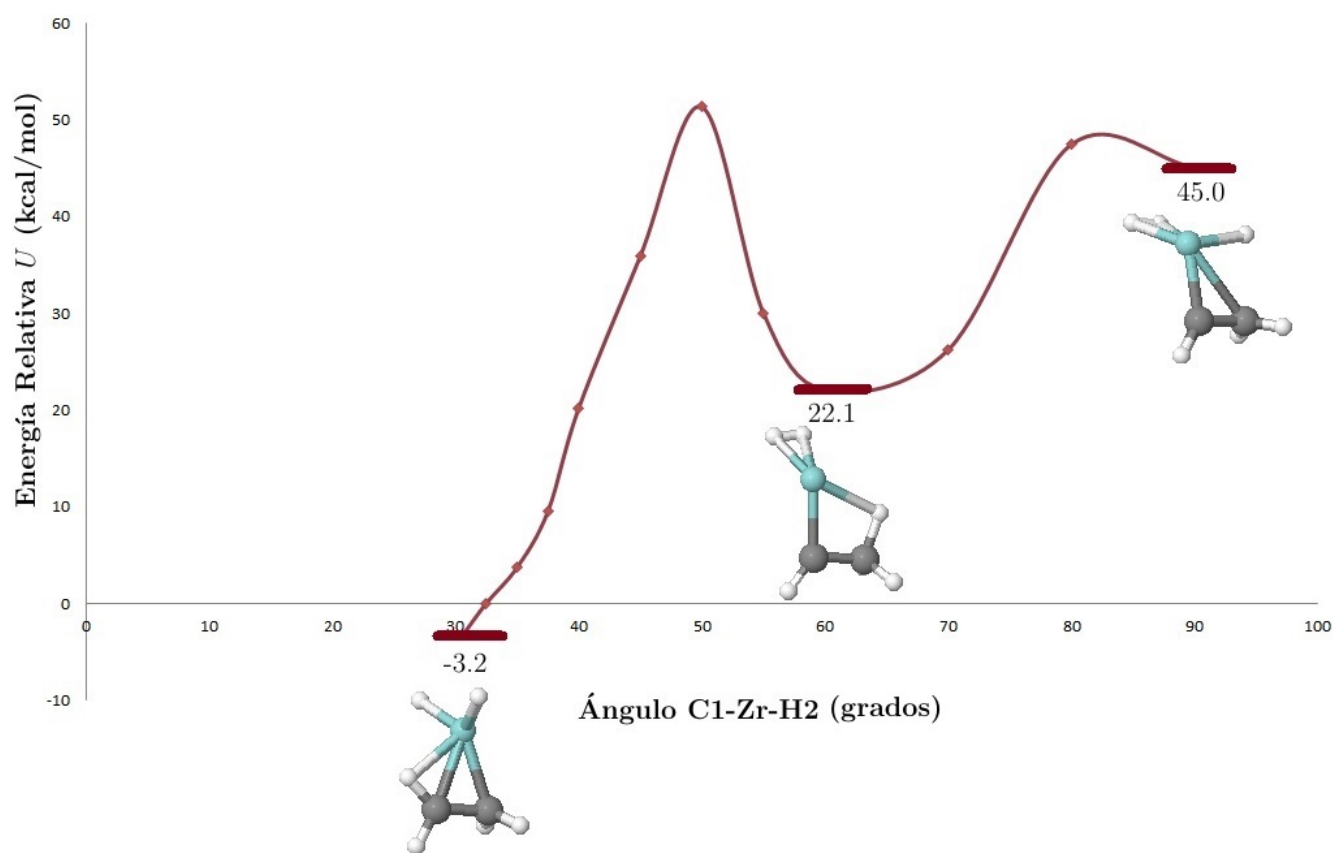


Figura 5.10: Curva de energía potencial U en función del parámetro $\angle C1 - Zr - H2$ para estados de multiplicidad de espín singlete. Al igual que en la figura 5.9, no se detecta un mínimo sobre la curva que corresponda al complejo $ZrH_3-CH=CH_2(S)$.

5.4. EVOLUCIÓN DEL ESTADO ELECTRÓNICO ASOCIADO CON LA ESPECIE $ZrH - CH_2CH_3(S)$ A TRAVÉS DE LA TRAYECTORIA DE REACCIÓN SINGULETE

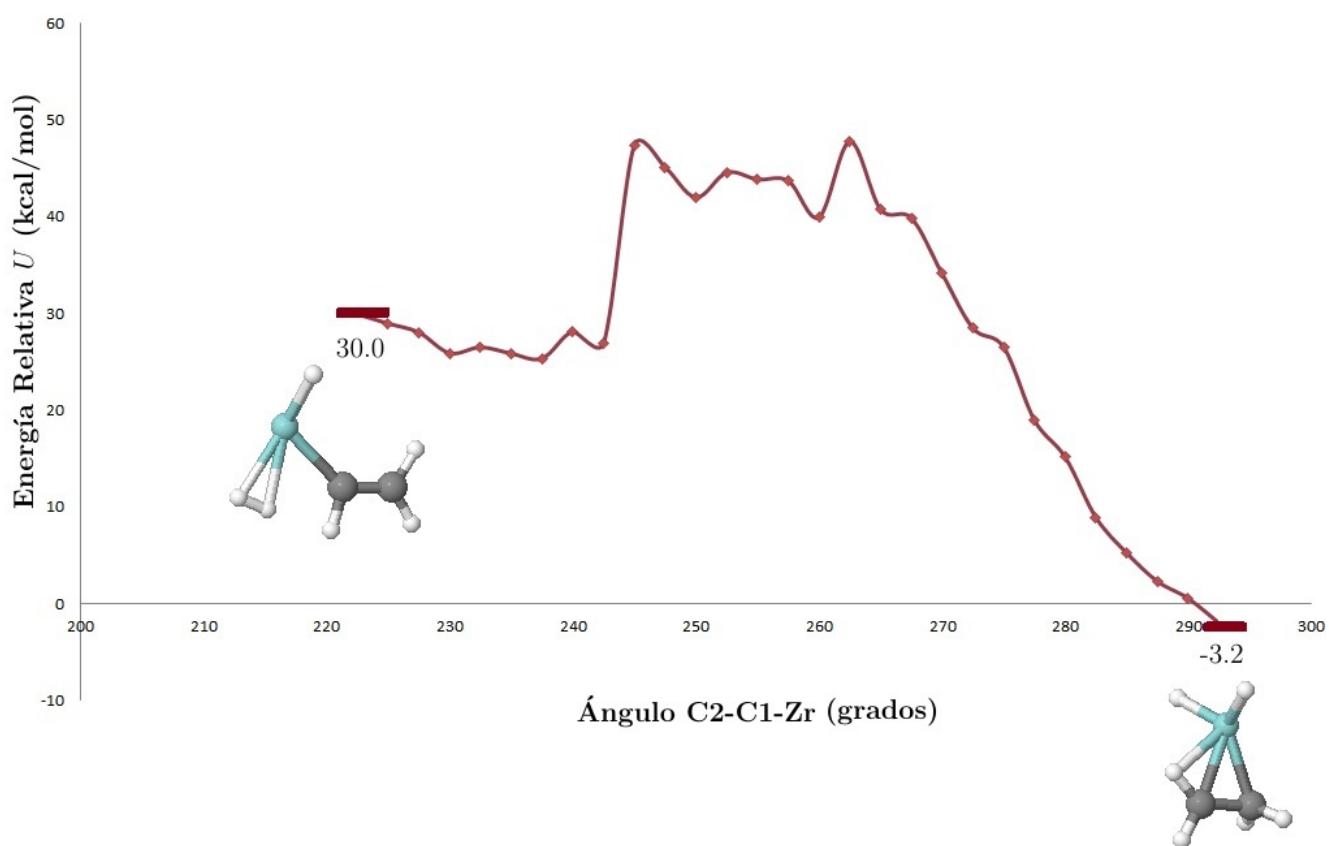


Figura 5.11: *Energía electrónica (incluyendo la repulsión internuclear) U frente al $\angle C2 - C1 - Zr$ para estados de espín singulete. Esta trayectoria tampoco conduce al estado electrónico vinculado con $ZrH_3 - CH = CH_2(S)$.*

Así, a pesar de abordar diferentes aproximaciones, no se logró determinar una trayectoria de reacción que conecte al producto principal $[ZrH_2-(CH_2)_2(S)]$ con el complejo trihidruro $ZrH_3-CH=CH_2(S)$ informado a nivel experimental en condiciones de aislamiento matricial. Las altas barreras de energía en las figuras 5.9-5.11 indican la enorme dificultad para abstraer un átomo de H desde el enlace $C-H$. De esta forma, debido a la presencia de la doble ligadura $C=C$, resultaría muy complicada la formación de un producto cinéticamente estable originado a través de una etapa elemental que tenga como reactivo al intermedio $ZrH_2-(CH_2)_2(S)$.

5.5. Posible mecanismo de reacción adicional en estado triplete a eteno

Si bien, aunque el informe de Andrews[12] no señala que el C_2H_4 sea un producto de la reacción de ablación láser $Zr + C_2H_6$ en condiciones de aislamiento matricial,³¹ después de buscar a lo largo del proceso de avance de reacción del punto crítico **31**, se logró hallar una vía de reacción adicional que conecta el intermedio **31** con los productos $Zr + H_2 + CH_2 = CH_2$ (figura 5.12). Las estructuras del intermedio **32** y de los productos finales se muestran en la figura 5.13. La primera etapa elemental **31** \rightarrow **32** no exhibe barrera de activación y es endotérmica en aproximadamente $29.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. En un subsecuente proceso individual, el átomo de Zr puede ser abstraído del eteno y la reacción de deshidrogenación de etano a etileno catalizada por el metal de transición Zr tiene lugar. Sin embargo, el último paso del mecanismo, requiere un costo energético de alrededor de 30 kcal mol^{-1} . De ahí que el mecanismo global multietapa de deshidrogenación de etano sea poco favorable. Todo esto parece apoyar el hecho de que el único compuesto estable con multiplicidad triplete detectado en los experimentos de aislamiento matricial sea **31**, mismo que no puede transformarse con facilidad en eteno, excepto cuando sea suministrada una elevada energía en el sistema (al menos 60 kcal mol^{-1}).

³¹La presencia de C_2H_4 en la matriz de reacción, lógicamente implicaría que la molécula de H_2 se desempeña como producto adicional de eliminación.

5.5. POSIBLE MECANISMO DE REACCIÓN ADICIONAL EN ESTADO TRIPLETE A ETENO

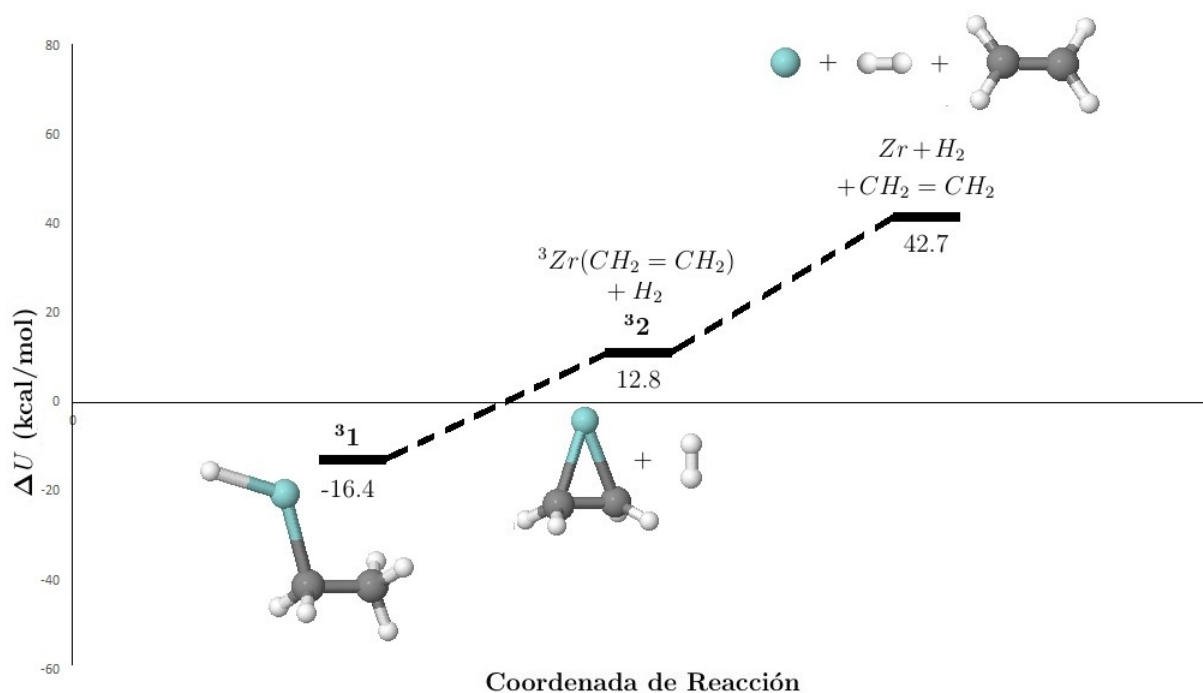


Figura 5.12: Perfil de energía a lo largo del camino de reacción adicional ${}^3ZrH - CH_2CH_3 \rightarrow {}^3Zr + H_2 + CH_2 = CH_2$ en estado de espín triplete (ΔU en kcal mol⁻¹).

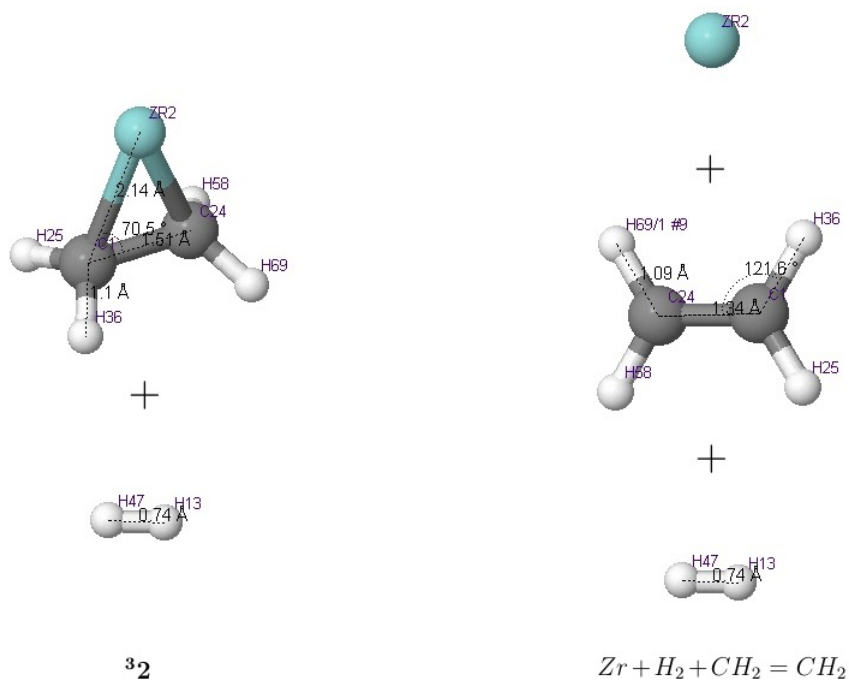


Figura 5.13: Geometrías de equilibrio del intermedio **32** y de productos finales de la reacción ${}^3ZrH - CH_2CH_3 \rightarrow {}^3Zr + H_2 + CH_2 = CH_2$ en estado de espín triplete.

Conclusiones

Con base en el objetivo planteado para esta investigación se enuncian las siguientes conclusiones:

- El estudio CASSCF-MRMP2 efectuado en la presente contribución de la interacción $Zr + C_2H_6$ en condiciones de aislamiento matricial, sugiere que la misma obedece un esquema de dos reacciones: la formación de las especies radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ en una primera etapa, y su posterior recombinación como resultado de las condiciones de confinamiento matricial en un proceso subsecuente. Por otra parte, con base en dicho enfoque, fue posible explicar tanto la distribución de productos detectada a nivel experimental como la multiplicidad de espín asignada a los mismos, sin considerar cruces entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.
- El hecho de que el radical etilo ($CH_3CH_2\cdot$) se detecta en los experimentos de ablación láser de átomos de Zr con CH_3CH_3 en condiciones de aislamiento matricial, así como la disponibilidad energética de los fragmentos radicales en relación con los reactivos para esta interacción, justifican el esquema secuencial de dos reacciones sucesivas.
- Las trayectorias de reacción de mínima energía encontradas, sugieren que los productos principales de la interacción investigada son el hidruro $ZrH-CH_2CH_3$ con multiplicidad de espín triplete y el dihidruro metalociclopropano $ZrH_2-(CH_2)_2$ que muestra multiplicidad singlete, lo cual es consistente con la evidencia experimental disponible.
- A pesar de la exhaustiva exploración de la *superficie de energía potencial*, no se consiguió detectar una trayectoria de reacción vinculada con el estado electrónico singlete asociado con el complejo trihidruro $ZrH_3-CH=CH_2$ informado a nivel experimental en condiciones de aislamiento matricial. No obstante, la estabilidad de $ZrH_3-CH=CH_2(S)$ queda confirmada toda vez que la energía obtenida para esta estructura se encuentra por debajo de los reactivos en su estado fundamental.

- El mecanismo global multietapa de la reacción de deshidrogenación de etano a etileno catalizada por el metal de transición Zr está marcadamente desfavorecido energéticamente, en buen acuerdo con la evidencia experimental (C_2H_4 y el producto de eliminación H_2 , no se detectan en la reacción $Zr + C_2H_6$ en condiciones criogénicas de confinamiento).
- Los resultados obtenidos del presente estudio teórico de la interacción $Zr + C_2H_6$ afianzan la validez de la propuesta de Torres et. al.[5,13] de un modelo de dos reacciones secuenciales de radicales. Por lo tanto, se evidencia (una vez más) que dicho esquema representa una alternativa útil y aceptable para explicar la distribución y multiplicidad de espín de los productos detectados experimentalmente para reacciones de átomos de metales de transición con pequeñas moléculas de origen orgánico en condiciones de aislamiento matricial sin considerar cruces entre superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos de distinta multiplicidad.

6.1. Perspectivas

Un estudio complementario sobre las trayectorias de mínima energía que conectan a los reactivos con las especies radicales $ZrH\cdot$ y $CH_3CH_2\cdot$ aportaría evidencia teórica en la confirmación del esquema aquí propuesto.

Operadores

A.1. Operadores Lineales

En principio, vamos a definir un **operador** como un conjunto de instrucciones (que se escriben como un símbolo) que cambia o transforma el vector sobre el que actúa. Esta definición puede escribirse simbólicamente como

$$\mathcal{O}\alpha = \beta \tag{A.1}$$

donde \mathcal{O} es un operador que va a transformar al vector α que aparece a su derecha en el vector β . Llamaremos a la entidad sobre la que actúa \mathcal{O} *operando*.

En términos matemáticos más precisos, un operador \mathcal{O} es una regla por medio de la cual, los elementos de un espacio vectorial \mathcal{V} pueden transformarse en elementos de otro espacio vectorial \mathcal{W} .³² Este formalismo puede escribirse del siguiente modo

$$\mathcal{O} : \{\alpha\} \rightarrow \{\beta\} \tag{A.3}$$

Para ilustrar la noción de operador, revisemos un par de ejemplos comunes. Sin ir más lejos, consideremos el *operador logaritmo*; el símbolo "log" significa cambiar la función $f(x)$ por una nueva función $g(x) = \log[f(x)]$. De manera similar, el operador que toma la raíz cuadrada de una función se representa como $\sqrt{\cdot}$. Ésto último es equivalente a la expresión familiar $g(x) = \sqrt{f(x)}$.

³²Vamos a limitar nuestra atención a asignaciones restringidas de tipo lineal:

$$\mathcal{O} : \{V\} \rightarrow \{V\} \tag{A.2}$$

es decir, transformaciones que asignan a un elemento de un espacio vectorial otro elemento del mismo espacio o de un subespacio del mismo.

Hay que señalar que los operadores tienen significado sólo para ciertas clases de operandos. Por ejemplo, el *operador derivada respecto a x*: d/dx , sólo tiene sentido si se opera sobre funciones diferenciables. Por otra parte, existen operadores muy sencillos. Por ejemplo, si b es un número real, la relación

$$g(x) = bf(x) \tag{A.4}$$

aclara el funcionamiento de la transformación de $f(x)$ en $g(x)$ por medio de la multiplicación por b . Por lo tanto, la multiplicación por b es un operador y se denota simplemente con el símbolo b .

Hay dos operadores elementales de especial importancia, a saber: el *operador identidad* \mathcal{I} , y el *operador nulo* (o *cero*) ϑ , definidos de la siguiente forma:

$$\mathcal{I}\alpha = \alpha \tag{A.5}$$

$$\vartheta\alpha = 0 \tag{A.6}$$

Estos operadores son equivalentes a la multiplicación por los escalares 1 y 0, respectivamente.

Una clase importante de operadores de amplio uso en mecánica cuántica son los *operadores lineales*. Un operador Ω es lineal si para cualquier espacio vectorial, cumple con las dos condiciones siguientes:

$$\Omega(\alpha_i + \alpha_j) = \Omega\alpha_i + \Omega\alpha_j \tag{A.7}$$

$$\Omega(c\alpha_i) = c(\Omega\alpha_i) \tag{A.8}$$

A.1.1. Álgebra de Operadores Lineales

La manipulación matemática de los operadores lineales constituye el **álgebra de operadores lineales**.

En primer lugar, definamos la suma de dos operadores lineales Ω_1 y Ω_2 :

$$\Omega_1 + \Omega_2 = \Omega \tag{A.9}$$

Si para cada operando α , Ω_1 y Ω_2 están definidos, entonces se tiene la relación

$$(\Omega_1 + \Omega_2)\alpha = \Omega\alpha \quad (\text{A.10})$$

También podemos definir el producto de los operadores lineales. La relación $\Omega_1\Omega_2\alpha$ significa que Ω_2 opera sobre α , mientras que Ω_1 opera sobre $\Omega_2\alpha$ (el resultado de la primera operación). Explícitamente podemos escribir

$$\Omega_1\Omega_2\alpha = \Omega_1(\Omega_2\alpha) \quad (\text{A.11})$$

En un sentido amplio, el orden en el que los operadores aparecen es de gran relevancia. De manera puntual, imaginemos que ocurre lo siguiente:

$$\Omega_1(\Omega_2\alpha) = \Omega_2(\Omega_1\alpha) \quad (\text{A.12})$$

En ese caso, para todos los operandos para los cuales Ω_1 y Ω_2 están definidos, decimos que los operadores Ω_1 y Ω_2 *conmutan*. En realidad es común hablar del *conmutador* de dos operadores Ω_1 y Ω_2 como:

$$[\Omega_1, \Omega_2] = \Omega_1\Omega_2 - \Omega_2\Omega_1 \quad (\text{A.13})$$

Por tanto, si el conmutador de dos operadores es igual a cero, no importa el orden en el que se escriban.

En segunda instancia, ahora que hemos definido el producto de dos operadores, podemos hablar sobre las *potencias de un operador*. Si definimos

$$\Omega^2 = \Omega\Omega \quad (\text{A.14})$$

entonces

$$\Omega^2\alpha = \Omega\Omega\alpha \quad (\text{A.15})$$

de manera similar

$$\Omega^n = \Omega\Omega \cdots \Omega \quad (\text{A.16})$$

donde el producto ha sido repetido n veces.

A.1.2. Operadores Hermitianos

Un **operador hermitiano** (o **hermítico**) se define como un operador lineal que posee la propiedad

$$\int \alpha_m^* \Omega \alpha_n d\tau = \int \alpha_n (\Omega \alpha_m)^* d\tau \quad (\text{A.17})$$

donde α_m y α_n son ambos elementos del espacio vectorial \mathcal{V} y donde las integrales son integrales definidas que se extienden a todo el espacio. Usando la notación de bracket (o notación de Dirac), escribimos

$$\langle \alpha_m | \Omega | \alpha_n \rangle = \langle \alpha_n | \Omega | \alpha_m \rangle^* \quad (\text{A.18})$$

En mecánica cuántica, los operadores que representan magnitudes físicas son hermitianos. En consecuencia, si \mathcal{A} es un operador que representa a la propiedad física A y Ψ una función de onda que representa a un estado posible del sistema, exigimos que

$$\int \Psi^* \mathcal{A} \Psi d\tau = \int \Psi (\mathcal{A} \Psi)^* d\tau \quad (\text{A.19})$$

$$\langle \Psi | \mathcal{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{A} | \Psi \rangle^*$$

Los valores propios de un operador hermítico son números reales. Dos funciones propias de un operador hermítico que correspondan a diferentes valores propios son ortogonales, lo que significa que $\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0$ cuando $i \neq j$.

Conjunto de Funciones de Base

La elaboración y/o elección de conjuntos de base para estudios moleculares es un área de la química cuántica que ha recibido considerable atención por décadas, y es probable que continúe siendo de interés en los próximos años. De hecho, una vez que los procedimientos computacionales para la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock (sección 2.2.6) quedan sólidamente establecidos, un paso queda antes de efectuar numerosas aplicaciones de esta teoría. Dicho paso consiste en elegir un conjunto de base, lo que en la práctica no es una tarea trivial, y constituye una etapa de la cual, la precisión y utilidad del cálculo dependen fuertemente.

Por supuesto, este problema se resolvería fácilmente si existiera un conjunto completo de funciones de base que fuese la solución exacta a uno o más problemas de interés químico y a la vez, cómodo de usar en términos computacionales. Un conjunto que tenga ambas propiedades mencionadas no ha sido encontrado, aunque progresos significativos resultaron de tan exhaustiva búsqueda. En la siguiente discusión, hablaremos sobre una serie de conjuntos de base que han resultado de utilidad, así como los criterios que pueden utilizarse para cuantificar la exactitud de una base seleccionada.

El número de conjuntos de base descritos en la literatura asciende a 100, y poseen una amplia gama de precisión, flexibilidad y facilidad de uso. Quizá, la mayor fuerza impulsora detrás del desarrollo de un gran número de conjuntos de base es que los cálculos son fuertemente dependientes de la cantidad de funciones de base utilizadas. Por ejemplo, las integrales de repulsión electrónica tienen la forma

$$\langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k \phi_l \rangle \quad (\text{B.1})$$

y su evaluación con un conjunto de base $\{\phi_i\}$ para N orbitales requiere el cálculo del orden de N^4 integrales. Por tanto, el equilibrio entre el costo computacional y la precisión deseada de los resultados debe ser considerado cuidadosamente.

B.1. Elección de Funciones Primitivas

Existen diferentes tipos de funciones utilizadas para construir conjuntos de base útiles en métodos CLOA-OM-SCF y otros estudios. Como punto de partida, comenzaremos definiendo estas funciones. Para distinguir entre los "tipos" de funciones apropiadas para su uso y las "combinaciones" particulares de ellas, nos referiremos a éstas como *primitivas* para el primer grupo, y como *contracciones* para el segundo. Más específicamente, las funciones individuales de un tipo particular se llaman *funciones primitivas*, y un OM se puede expresar como una combinación lineal de primitivas. Alternativamente, un OM puede ser expandido como una combinación lineal de funciones de base *contraídas*, donde algunas (o todas) de las funciones de base están construidas como combinaciones lineales de funciones primitivas con coeficientes fijos. Dentro de este contexto, comenzaremos introduciendo los tipos de funciones primitivas que están disponibles.

Históricamente, las funciones derivadas de la solución a la ecuación de Schrödinger para *átomos hidrogenoides* fueron las opciones obvias para su uso como funciones primitivas, ya que eran soluciones exactas a varios problemas prototipo. Las **funciones hidrogenoides** se definen como

$$\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = N_{nl}(\eta) \left(\frac{2\eta r}{n} \right)^l e^{-(\eta r/n)} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2\eta r}{n} \right) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad n = 1, 2, \dots, \quad (\text{B.2})$$

donde n , l y m son números cuánticos, L_{n+l}^{2l+1} son los *polinomios de Laguerre* de orden $2l + 1$, η es un factor de escala, Y_{lm} es un armónico esférico, y N_{nl} es una constante de normalización.

A pesar de ser infinita, la base discreta dada por la ecuación (B.2) no es completa. La razón de esto es que la descripción completa del átomo de hidrógeno requiere de dos partes, es decir, es necesaria una descripción para estados ligados [utilizando el conjunto discreto de la ecuación (B.2)] y además, una descripción del continuo correspondiente al átomo ionizado. Sin embargo, el uso de una base fija que tiene ambas partes, discreta y continua, ciertamente no es computacionalmente conveniente, por lo que otros conjuntos de base han sido desarrollados.

Un conjunto alternativo de funciones primitivas similar en forma al conjunto de funciones hidrogenoides, pero con distinta dependencia exponencial, es el siguiente:

$$\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = N_{nl}(\eta) (2\eta r)^l e^{-\eta r} L_{n+l+1}^{2l+2} (2\eta r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{B.3})$$

Este conjunto es discreto, ortogonal y completo, adaptándose mejor como conjunto de base en problemas atómicos que las funciones hidrogenoides.

La ortogonalidad de una base no es necesariamente un problema computacional serio, siempre y cuando la dependencia lineal se pueda evitar.

Otros conjuntos base de forma exponencial también han sido ideados. Por ejemplo, un conjunto de funciones primitivas de base compuestos por funciones conocidas como **orbitales tipo**

Slater (STO) o funciones de tipo exponencial viene dado por

$$\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{B.4})$$

Esta base, que utiliza potencias de r en lugar de polinomios de Laguerre, y con frecuencia contiene la forma real de Y_{lm} (en lugar de la compleja), ha resultado de gran utilidad en la descripción de sistemas atómicos y sistemas moleculares pequeños.

Para ilustrar el uso de un conjunto de base STO, así como para introducir la notación que será útil más adelante, consideremos como se construiría una base en un cálculo de Hartree-Fock para la molécula de fluoruro de hidrógeno HF. Esta molécula contiene un total de 10 electrones, de modo que se requieren al menos 5 orbitales de base (cada uno doblemente ocupado). En la práctica, la opción habitual es tomar una base atómica formada por un $1s$ STO en el núcleo de hidrógeno, más un conjunto de cinco STOs sobre el núcleo de flúor que consiste en los $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ STOs, donde los *exponentes orbitales* ζ para cada uno de los orbitales $2p$ están obligados a ser iguales, y la notación x , y y z se refiere a orbitales $2p$ formados usando la forma real de Y_{lm} y colocados en los ejes x , y y z de un sistema coordinado local cuyo origen se encuentra en el átomo de Flúor. Ésto nos da un conjunto de base de 6 funciones en total, y por lo general es referido como un *conjunto de base mínima*, ya que contiene el número mínimo de funciones necesarias para describir 10 electrones (aunque en realidad contiene una función más que el número mínimo necesario). También se conoce como una *base exponencial única zeta*, ya que sólo un parámetro no lineal (ζ) a optimizar, está presente para cada uno de los tipos de funciones de base ($1s$, $2s$, $2p$).

Si uno desea (o necesita) un conjunto de base más grande, una *base exponencial doble zeta* puede elegirse. Dicha base consta de dos funciones de cada tipo. Para la molécula de HF, una base doble zeta consistiría de los $1s$, $1s'$ STOs en el núcleo de hidrógeno y de los $2s$, $2s'$, $2p_x$, $2p'_x$, $2p_y$, $2p'_y$, $2p_z$, $2p'_z$ STOs en el núcleo de flúor, dando un total de 12 funciones de base. En adición, otro tipo de base conocida como *base de valencia dividida* se emplea con frecuencia. En este caso, una sola función de base se utiliza para describir las capas internas, y dos funciones son usadas para describir la capa de valencia. Para la molécula de ejemplo HF, una base tal consistiría de los $1s$, $1s'$ STOs en el hidrógeno además de los $1s$, $2s$, $2s'$, $2p_x$, $2p'_x$, $2p_y$, $2p'_y$, $2p_z$, $2p'_z$ STOs en el átomo de flúor.

Sin embargo, a pesar de los grandes esfuerzos, conjuntos de base exponenciales, como los descritos por las ecuaciones (B.3) y (B.4) no se han utilizado ampliamente en moléculas poliatómicas. La razón principal de que su uso se haya restringido principalmente a los átomos y moléculas diatómicas es que la evaluación de las integrales de repulsión electrónica de la forma

$$\int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(\mathbf{r}_1)\phi_b^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_c(\mathbf{r}_1)\phi_d(\mathbf{r}_2) \quad (\text{B.5})$$

donde ϕ_a , ϕ_b , ϕ_c , y ϕ_d son funciones de base STO localizadas en los centros de a , b , c y d , respectivamente, que surgen en el tratamiento de moléculas poliatómicas, es difícil y consume

mucho tiempo. Incluso aunque la forma funcional de los STOs tiene varias ventajas, la dificultad de evaluación de integrales multicéntricas casi ha eliminado su uso en la investigación química cuántica contemporánea en sistemas moleculares.

Una alternativa al uso de conjuntos de base exponenciales fue sugerida por Boys en 1950, que consta de funciones de la forma

$$\phi_{tuv} = Nx^t y^u z^v e^{-\zeta r^2}, \quad t, u, v = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B.6})$$

Estas funciones se conocen como **Gaussianas Cartesianas** [u **orbitales de tipo gaussiano (GTO)**]. Por ejemplo, cuando en la expresión (B.6) $t = 1, u = v = 0$, la función resultante se refiere como un orbital tipo gaussiano (GTO) $2p_x$, debido a la similitud de su dependencia angular con un STO $2p_x$.

Este conjunto es completo y discreto, pero tiene desventajas significativas. En particular, los comportamientos de cúspide cerca del origen y de largo alcance de las gaussianas no son correctos, incluso para los átomos de hidrógeno. Además, los nodos radiales apropiados (por ejemplo, los que están presentes en una función hidrogenoide como la 2s) no están presentes en la mayoría de los casos. Esto requiere el uso de múltiples gaussianas con el fin de imitar el comportamiento correcto en estas regiones. Sin embargo, la característica provechosa que Boys mostró en 1950 es que todas las integrales que surgen en el cálculo de la energía (o cualquier otra propiedad molecular) pueden evaluarse analíticamente de forma cerrada empleando el conjunto de GTOs. También ha resultado que algoritmos altamente eficientes para la evaluación de integrales se han desarrollado utilizando estas funciones. Por lo tanto, la exactitud en la evaluación de integrales y la conveniencia computacional están asegurados, a pesar de que se espera utilizar un mayor número de funciones de base (en comparación con los conjuntos de base exponenciales) a fin de obtener una alta precisión para la energía y demás propiedades moleculares.

La idea básica para el uso de GTOs (o cualquier tipo de funciones primitivas) consiste en que una molécula puede ser vista como una colección de átomos distorsionados. De manera que, la mayoría de primitivas son elegidas al exigir que proporcionen una descripción exacta de los átomos que conforman la molécula de interés. En la práctica, la mayoría de los conjuntos de funciones primitivas gaussianas se construyen con base en una optimización de la energía de Hartree-Fock del átomo, o por ajuste de mínimos cuadrados a las funciones exponenciales, o ambos. Afortunadamente, este tipo de funciones de base son útiles en estudios de precisión más altos (estudios de Interacción de Configuración, por ejemplo) y por lo tanto tienen una amplia aplicabilidad. Dado que estos estudios optimizan los exponentes orbitales ζ en la ecuación (B.6), resultan computacionalmente costosos. Ruedenberg y colegas observaron que la relación de exponentes orbitales sucesivos para funciones de la capa de valencia (usualmente denominadas *orbitales de valencia*) era aproximadamente constante. Ésto ha dado lugar a la idea de *orbitales ecuánimes*, que proporciona una buena estimación para la optimización de exponentes orbitales sin tener que llevar a cabo optimizaciones de parámetro no lineal. En particular, los exponentes orbitales son elegidos como

$$\zeta_i = \alpha\beta^i, \quad i = 1, 2, \dots, \quad (\text{B.7})$$

donde se eligen diferentes valores de α y β para las funciones s, p, d, f, \dots . Por lo tanto, la determinación de exponentes orbitales se simplifica en gran medida. Por ejemplo, todos los exponentes en una base para el átomo de Carbono (s, p) se especifican por únicamente cuatro parámetros ($\alpha_s, \beta_s, \alpha_p, \beta_p$), independientemente del número de primitivas utilizadas. Otros métodos similares también se han propuesto, y está claro que estos enfoques comprenden maneras muy eficaces para construir primitivas GTOs para cálculos moleculares y atómicos.

Otra propuesta alterna a los STOs que evita la utilización directa de funciones de base GTO de momento angular superior fue ideada por Whitten. Concretamente, Whitten observó que las integrales sobre gaussianas tipo $1s$ son fáciles de evaluar, y que funciones base de orden superior pueden ser aproximadas utilizando gaussianas tipo $1s$ que no están obligadas a estar situadas en un núcleo. Por ejemplo, una función de base tipo gaussiana $2p_z$ en esta formulación se escribe como

$$\phi_{2p_z} = N (\phi_{1s}^+ - \phi_{1s}^-) \quad (\text{B.8})$$

donde ϕ_{1s}^+ y ϕ_{1s}^- son GTOs tipo $1s$ localizados en lados opuestos del núcleo a lo largo del eje cartesiano z . Estas funciones de base se denominan **funciones lóbulo**. En la práctica, sin embargo, el gran número de términos necesarios para describir orbitales de mayor momento angular y la pérdida de precisión debido a la diferenciación en el cálculo de las integrales, ha limitado significativamente su uso.

Antes de abandonar la discusión sobre funciones primitivas, es importante tener en cuenta que los cálculos moleculares de alta precisión requieren del uso de más que sólo primitivas ocupadas en los átomos (por ejemplo, GTOs s y p en átomos de la primera fila). Indiscutiblemente, requerimos una descripción de la distorsión de los orbitales atómicos que se produce cuando éstos se colocan en un entorno molecular. Las primitivas generadas bajo dichas consideraciones, son usualmente referidas como **funciones de polarización**.

Claramente, una manera de idear tales primitivas es utilizar GTOs correspondientes a momentos angulares orbitales mayores, por ejemplo, GTOs d, f, \dots . La optimización de los exponentes orbitales se realiza normalmente a través de estudios sobre moléculas prototipo, y listas completas de exponentes de polarización para átomos del primer y segundo período se han recopilado por varios autores.

Otra forma de introducir los efectos de polarización en conjuntos primitivos de base consiste en utilizar GTOs de bajo momento angular (por ejemplo GTOs de tipo s), pero localizarlos fuera de los núcleos (usualmente en el punto medio de los enlaces). Tales funciones son frecuentemente referidas como **funciones de enlace**, aunque su ubicación no tiene por qué ser restringida a regiones espaciales de unión química.

Para ilustrar las funciones de enlace, consideremos los GTOs tipo s situados fuera de los

B.1. ELECCIÓN DE FUNCIONES PRIMITIVAS

núcleos que introducen los efectos de polarización. Sea un GTO normalizado tipo s ubicado en algún punto \mathbf{R} de un origen arbitrario:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}) &= \left(\frac{2}{\pi\rho^2}\right)^{3/4} \exp\left[-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2}{\rho^2}\right] \\ &= \left(\frac{2\pi}{\rho^2}\right)^{3/4} \exp\left\{-\left[(x - X)^2 + (y - Y)^2 + (z - Z)^2\right] / \rho^2\right\} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

donde ρ es el *radio orbital*. Tales orbitales se conocen como **orbitales gaussianos esféricos flotantes (FSGO)** y son sencillamente GTOs tipo s situados lejos de los núcleos. $G(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es esféricamente simétrico con respecto al origen local R , sin embargo, con respecto al origen del sistema de coordenadas $G(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ no es esféricamente simétrico (ver figura B.1).

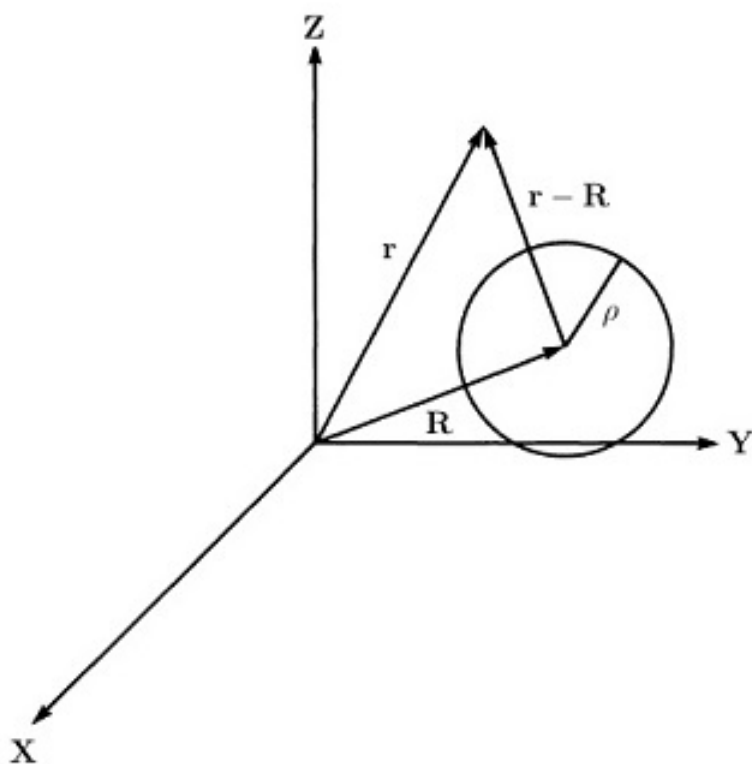


Figura B.1: Representación de un FSGO situado en un punto R en relación con un origen arbitrario.

Por otra parte, es importante señalar que, para algunos estados excitados de sistemas atómicos y moleculares, la distribución de carga es bastante diferente a la del estado fundamental. Para tales casos, se necesita añadir distintos tipos de funciones de base. Por ejemplo, cuando la distribución de carga para algún estado excitado de interés es difusa en comparación con la del estado fundamental, será muy importante incluir tanto funciones de base con exponentes

orbitales difusos, como funciones polarizadas que tengan grandes radios orbitales.

B.2. Procedimientos de Contracción

Aunque el uso de funciones de base gaussianas primitivas ha demostrado ser una alternativa eficaz a los STOs, y éstas pueden ser empleadas para obtener energías precisas y otras propiedades relevantes para sistemas pequeños (siempre y cuando un conjunto de base suficientemente grande se utilice), su implementación en sistemas de gran tamaño no es en general viable. La razón es simplemente que el número de funciones de base se eleva demasiado rápido, al mismo tiempo que el número de integrales de repulsión electrónica se vuelve inmanejable. La manipulación de un número tan grande de integrales, por ejemplo, en la formación de la matriz de Fock, es una etapa computacional importante, que conduce a la búsqueda de tratamientos complementarios.

Las dificultades en la aplicación de las funciones de base GTO a sistemas de extenso tamaño ha llevado a la construcción de conjuntos de base más pequeños que las bases originales de GTOs. Los **conjuntos de base contraídos**, como su nombre lo indica, "contraen" la base GTO original, y lo hacen mediante la construcción de combinaciones lineales fijas de GTOs que dan lugar a un grupo más reducido de funciones de base. La notación de una base original de GTO aparece entre paréntesis, mientras que las bases contraídas se dan entre corchetes. También las funciones que no pertenecen a los átomos de hidrógeno se enumeran primero, seguidas de una raya diagonal y a continuación, se enumeran las funciones de hidrógeno. Por lo tanto, una base sin contraer de nueve GTOs tipo s , cinco GTOs tipo p , más cuatro GTOs tipo s para cada hidrógeno se puede escribir como $(9s5p/4s)$. Si esa misma base se contrae a tres funciones de tipo s y dos funciones de tipo p , además de dos funciones de tipo s para cada hidrógeno utilizando combinaciones lineales fijas de la base $(9s5p/4s)$, la base contraída resultante estaría representada por $[3s2p/2s]$. En general, una función de base contraída χ_i puede ser representada por

$$\chi_i = N_i \sum_j c_{ji} g_j \quad (\text{B.10})$$

donde N_i es una constante de normalización, g_j son las GTOs primitivas, y c_{ji} son los coeficientes de contracción.

Cabe señalar que, mientras que la notación $[3s2p/2s]$ es una precisa representación del número de funciones contraídas que se utilizan, no es totalmente indicativa de la calidad de la base, ya que el número de funciones primitivas utilizadas en la contracción no está indicado. Por ejemplo, la porción $[3s, 2p]$ de la contracción anterior podría haberse formado a partir de un conjunto $(6s, 3p)$, en lugar de uno $(9s, 5p)$. Como vemos, la notación $[3s, 2p]$ no proporciona información alguna sobre el conjunto de primitivas que ha sido usado en la contracción. Por lo antes mencionado, en la evaluación de la calidad de una base establecida, deberán considerarse tanto el número de primitivas como el de funciones contraídas. Tal proceso de contracción es claramente de ayuda computacional, ya que un grupo reducido de funciones de base contraídas

B.2. PROCEDIMIENTOS DE CONTRACCIÓN

se utilizan en los cálculos SCF, en lugar de numerosas primitivas.

Las funciones de base resultantes de la contracción de GTOs con grandes exponentes orbitales, tienen pequeños radios orbitales y están claramente diseñadas para describir capas interiores, que no se espera que cambien significativamente en el proceso de formación de la molécula. Los GTOs con exponentes orbitales pequeños (contraídos o no contraídos), reflejan la necesidad de mantener mayor flexibilidad para las funciones que se emplean para describir los electrones en las regiones de unión, donde la distorsión de la densidad electrónica ocurre en la formación molecular.

Otra opción de contracción de conjuntos de base es la propuesta por Pople y colaboradores, en la cual, STOs se utilizan para la construcción de conjuntos de base GTO contraídos. La forma específica elegida para una *expansión STO-nG* consiste en que cada STO ϕ_μ con exponente orbital ζ , se sustituye por un orbital atómico que está representado por una suma de K GTOs. En particular,

$$\phi'_\mu(\zeta, \mathbf{r}) = \zeta^{3/2} \phi_\mu(1, \zeta \mathbf{r}) \quad (\text{B.11})$$

donde por ejemplo,

$$\phi'_{1s}(1, \mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K d_{1s,k} g_{1s}(\alpha_{1k}, \mathbf{r}) \quad (\text{B.12})$$

$$\phi'_{2s}(1, \mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K d_{2s,k} g_{1s}(\alpha_{2k}, \mathbf{r}) \quad (\text{B.13})$$

y

$$\phi'_{2p}(1, \mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K d_{2p,k} g_{2p}(\alpha_{2k}, \mathbf{r}) \quad (\text{B.14})$$

en las ecuaciones anteriores g_{1s} y g_{2p} están normalizadas, los GTOs atómicos tipo $1s$ y tipo $2p$ con exponentes orbitales α , están dados por

$$g_{1s}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \quad (\text{B.15})$$

$$g_{2p_z}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} \exp(-\alpha r^2) \cos\vartheta \quad (\text{B.16})$$

con expresiones similares a la ecuación (B.16) para las componentes $2p_x$ y $2p_y$. En adición, cabe señalar que, el STO $2s$ está representado por GTOs tipo $1s$ en la ecuación (B.13). No obstante, cada uno de los exponentes α_{2k} en las expansiones $2s$ y $2p$ de las ecuaciones (B.13) y (B.14) están obligados a ser iguales para simplificar el cálculo.

Los exponentes orbitales α y coeficientes d por el método de mínimos cuadrados.

Uno de los conjuntos de base más populares es el conjunto de base mínima *STO-3G* (es decir, tipo única zeta), de Pople y colaboradores. Su utilidad principal es la predicción de geometrías. Por ejemplo, en los estudios de distintos tipos de moléculas que contienen H, C, N, O y F; las longitudes de enlace previstas en cálculos SCF tienen una desviación media absoluta de los datos experimentales de 0.030 Å, mientras que la desviación de los ángulos se encuentra aproximadamente alrededor de los 4 grados. Por tanto, el desempeño de esta base es razonable para estudios de geometría.

Los conjuntos de base *STO-nG* pueden extenderse mediante la construcción de conjuntos de base de valencia dividida como ha sido descrito anteriormente. En otras palabras, en los cálculos SCF, dos orbitales de base se utilizan para cada orbital atómico de la capa de valencia. Usando el ejemplo previamente introducido, se espera que la molécula de HF tenga 12 orbitales de base en una base doble zeta. Pople y colaboradores crearon en la categoría de valencia dividida la serie de *base de valencia desdoblada M-N1G*. Para ilustrar dicha serie, considérese la base *4-31G* como ejemplo. En esta base, los orbitales de capa interna son descritos por una contracción de cuatro GTOs, mientras que hay dos conjuntos de funciones de base para describir los orbitales de la capa de valencia. Una base *4-31G* para la molécula de HF, contendría los siguientes orbitales:

H: $1s, 1s'$
 F: $1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z$.

El primer conjunto de orbitales $2s$ y $2p$ está descrito por una contracción de tres GTOs, mientras que el segundo conjunto de orbitales $2s'$ y $2p'$ es descrito por un único STO. Por lo tanto, la base *4-31G* no es realmente una base de valencia dividida, ya que las capas interiores continúan siendo descritas por una sola función de base (una contracción de cuatro GTOs). La capa de valencia sin embargo, es de naturaleza doble zeta, ya que dos funciones de base se utilizan para cada orbital de valencia.

Ejemplos de funciones de base *M-N1G* son los conjuntos *3-21G*, *4-21G*, *5-21G* y *6-21G*, donde se incrementa el número de GTOs utilizados para la descripción de las capas internas. También ha sido desarrollada la serie conformada por los conjuntos *4-31G*, *5-31G* y *6-31G*, en la cual, un GTO adicional se contempla en la descripción de los orbitales de capas internas. En general, las bases *M-N1G* contienen dos funciones de base para H y He, nueve funciones de base para los átomos de los elementos Li hasta Ne, etc., pero difieren en el número de GTOs en las contracciones de cada base orbital dependiendo de la relación entre velocidad y precisión deseada.

En la obtención de parámetros optimizados para la serie *M-N1G*, se llevaron a cabo cálculos atómicos SCF; sin embargo, se obligó a que los valores de los exponentes de los GTOs $2s$ y $2p$ fueran iguales por conveniencia computacional, como en el caso de la base mínima *STO-nG*. Las predicciones geométricas empleando la serie *M-N1G* son generalmente mejores que los resultados obtenidos utilizando conjuntos de base *STO-nG*. Por ejemplo, con la base *3-21G* se calculan longitudes de enlace para moléculas que contienen átomos de la primera fila que tienen desviaciones absolutas de 0.016 Å. En general, la adición de más funciones de base al

conjunto $3-21G$ bajo la perspectiva de *base de valencia dividida*, mejora un poco la estimación de la energía, a expensas de un aumento del tiempo de cómputo.

La adición de funciones de polarización a la base comprende el siguiente paso dado por el grupo de investigación de Pople. Algunas de las bases que incluyen funciones de polarización son las siguientes:

- **6-31G*/6-31G(d)**. Es definida para los átomos comprendidos entre H y Zn. Es una base doble zeta polarizada que añade a la serie $6-31G$ seis funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo d a cada uno de los átomos desde el Li hasta el Ca, y diez funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo f para cada uno de los átomos desde el Sc hasta el Zn.
- **6-31G**/6-31G(d,p)**. Añade a la serie **6-31G*** una serie de tres funciones de polarización gaussiana tipo p para cada átomo de hidrógeno y helio.

Otras modificaciones también son posibles, y una amplia variedad de conjuntos extendidos de base de este tipo se han construido y utilizado. Debido al ahorro de tiempo en la evaluación de las integrales multicéntricas con gaussianas, la mayor parte de los cálculos *ab initio* usan bases de gaussianas contraídas. Las bases gaussianas comúnmente usadas actualmente se encuentran disponibles en la dirección electrónica *EMSL Gaussian Basis Set Order Form en el Environmental Molecular Sciences Laboratory del Pacific Northwest Laboratory*.

La base de valencia dividida Def2-TZVP utilizada en los cálculos de este trabajo es un conjunto de base de funciones gaussianas triple zeta con funciones de polarización.

Bibliografía

- [1] H. G. CHO, L. ANDREWS, *Infrared Spectra of Small Insertion and Methylidene Complexes in Reactions of Laser-Ablated Palladium Atoms with Halomethanes*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 2537.
- [2] H. G. CHO, L. ANDREWS, *Matrix Preparation and Spectroscopic and Theoretical Investigations of Simple Methylidene and Methylidyne Complexes of Group 4-6 Transition Metals*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **126**, 10485.
- [3] H. G. CHO, L. ANDREWS, *Reactions of Actinide Metal Atoms with Ethane: Computation and Observation of New Th and U Ethylidene Dihydride, Metallacyclopropane Dihydride, and Vinyl Metal Trihydride, Complexes*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **112**, 1519.
- [4] S. SOORKIA, C. POTHIER, J.M. MESTDAGH, B. SOEP, *Reactions of Laser-Ablated Zirconium Atoms within a Supersonic Expansion: Insertion versus Radical Mechanism.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, A2010, **114**, 5655.
- [5] A.E. TORRES, O. MÉNDEZ, F. COLMENARES, *Two-step radical reactions that switch low multiplicity channels leading to the carbene and carbyne species detected for Ru(⁵F+CH_{4-n}F_n(n = 1 – 4) interactions under matrix isolation conditions.*, *RSC Advances*, 2013, **3**,11607.
- [6] Y. XIAO, X-Y. CHEN, Y-X QIU, S-G. WANG, *Spin-flip reactions of Zr + C₂H₆ researched by relativistic density functional theory*, *J. Mol. Model*, 2013, **19**, 4003.
- [7] M. J. ALMOND AND A. J. DOWNS, *Spectroscopy of Matrix Isolated Species*, John Wiley Sons, Inc., Chichester, 1989.
- [8] L. ANDREWS AND M. MOSKOVITS, EDS. *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*, NorthHolland, Amsterdam, The Netherlands, 1988.
- [9] B. THOMAS, *Matrix Isolation Techniques: A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [10] A. J. BARNES, W. J. ORVILLE-THOMAS, A. MÜLLER, AND R. GAUFRES, EDS., *Matrix Isolation Spectroscopy*, Nato Advanced Study Institute Series C, D, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1981.

- [11] M. MOSKOVITS AND G. A. OZIN, *Cryochemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1976. V. E. Bondybey, A. M. Smith, and J. Agreiter, *Chem. Rev.* 1996, *96*, 2113.
- [12] H. G. CHO, L. ANDREWS, *C – H Activation of Ethane by Group 4 Metal Atoms: Observation and Characterization of the $MH-CH_2CH_3$, $MH_2-(CH_2)_2$, and $MH_3-CH=CH_2$ Complexes*, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1519-1525.
- [13] A.E. TORRES, G. CASTRO, R. PABLO-PEDRO, F. COLMENARES, *A two-step reaction scheme leading to singlet carbene species that can be detected under matrix conditions for the reaction of Zr (3F) with either CH_3F or CH_3CN* , *J. Comput. Chem.*, aceptado para su publicación.
- [14] F. WEIGEND, R. AHLRICH, *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2005, **7**, 3297.
- [15] D. ANDRAE, U. HAEUSSERMANN, M. DOLG, H. STOLL, I. PREUSS, *Energy adjusted ab-initio pseudopotentials for the second and third row transition elements*, *Theor.Chim.Acta*, 1990, **77**, 123.
- [16] M. W. SCHMIDT, M. W. BALDRIDGE, J. A. BOATZ, S. T. ELBERT, S. T. MONTGOMERY, *"General Atomic and Molecular Electronic Structure System"*, *Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347.
- [17] NIST ATOMIC SPECTRA DATABASE, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [18] P. W. ATKINS, Y R. S. FRIEDMAN, *Molecular Quantum Mechanics*, 3a ed., Oxford University Press, 1997.
- [19] R. E. CHRISTOFFERSEN *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*, Springer-Verlag New York Inc., 1989.
- [20] M. M. FRANCL, W. J. PIETRO, W. J. HEHRE, J. S. BINKLEY, M. S. GORDON, *Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements*, *The Journal of Chemical Physics* *77* (7), 3654-3665.
- [21] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUECCI, 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, JR., J. A.; 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, N. J.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, 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. GAUSSIAN09 *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, 2009.

- [22] I. N. LEVINE, *Molecular Spectroscopy*, Wiley, 1975.
- [23] I. N. LEVINE, *Physical Chemistry*, 4 a ed. Mc-Graw-Hill, 2000.
- [24] I. N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, 4 a ed. Mc-Graw-Hill, 2000.
- [25] J. P. LOWE, *Quantum Chemistry*, 2th ed., Academic Press, 1993.
- [26] D. A. MCQUARRIE *Quantum Chemistry*, University Science , 1983.
- [27] D. A. MCQUARRIE, *Statistical Thermodynamics*, Harper Row, 1973
- [28] A. SZABO Y N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry*, rev. ed., McGraw-Hill, 1989; Dover, 1996