



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO DEL ACOPLAMIENTO ESPÍN-ÓRBITA EN
CÚMULOS METÁLICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Isaac Leonardo Huidobro Meezs



Ciudad universitaria, CDMX JUNIO DE 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. J. JESÚS HERNÁNDEZ TRUJILLO

VOCAL: Dr. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ

SECRETARIO: Dr. JUAN RAÚL ÁLVAREZ IDABOY

1er. SUPLENTE: Dr. TOMÁS ROCHA RINZA

2° SUPLENTE: Dr. JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA.

EDIF B. POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

SUSTENTANTE:

Isaac Leonardo Huidobro Meezs

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en particular a la Facultad de Química, por la gran formación y las múltiples oportunidades que recibí en ella durante mis estudios de licenciatura.

A la DGAPA-PAPIIT (Proyecto IN113116) por el financiamiento otorgado y apoyo al proyecto.

Al Dr. Emilio Orgaz, el director de la presente tesis, por haberme brindado todo su apoyo, tiempo y dedicación durante la planificación y realización de este proyecto. Los conocimientos que adquirí bajo su tutela y todas las oportunidades que me ha brindado se las agradeceré siempre. Colaboró en gran medida en mi formación como científico y como persona.

Al Dr. Raúl Álvarez Idaboy por haber contribuido en mi formación como químico y, en particular, en la investigación desde muy temprano en la carrera. Sus pláticas siempre fueron interesantes y enriquecedoras.

Al Dr. José Enrique Barquera Lozada por darme la oportunidad de trabajar con él e iniciarme formalmente en la investigación.

Al Dr. Jesús Hernández Trujillo por los conocimientos que adquirí durante la carrera y por su apoyo en mi formación docente.

A todos los sinodales, por su tiempo para leer esta tesis y sus valiosos comentarios y correcciones.

Dedicatoria

A mis padres y mi hermana por su paciencia y apoyo durante toda mi vida. Valoro mucho todos sus esfuerzos y se los agradezco infinitamente. Los quiero.

A toda mi familia.

A mi hermano, M. en C. Raúl Soto Meezs[†], por todas las pláticas interesantes que tuvimos y por ser un ejemplo en muchos aspectos de mi vida profesional.

A mis amigos Q's con quienes compartí prácticamente toda la carrera Diego, Manolo, Aldo, Walls, Yolo, Vaitiare, Ernesto, Andrea T., Dani, Miguel, Rulo, Israel, Gaby, Karen, Brandon, Pato, Adrián, Andrea G., Cristina O., Cristina J, Orozco, Julio, a mis amigos de otras carreras, Jess, Jeanette, Pau, Gil, Jirka, Majo, Nat, Yunn, Gerardo, Gus, Alan, Alam, Ibrah, Lupita y todas las personas que quizás haya olvidado mencionar, gracias por todos los buenos ratos, es un gusto considerarlos mis amigos.

A los amigos que tengo el gusto de conocer, a la mayoría, desde hace 10 años o más, Daniel Nava (*wero*), Javier Estrada (*Pati*), Carlos Solis, Mundi, Edy, Andrés, Richi, Joel. Es un verdadero placer y honor considerarlos como familia. Gracias por todo.

*Your eyes can deceive you,
don't trust them.*

Obi-Wan Kenobi

Resumen

Se ha mostrado previamente que los cúmulos pequeños de aluminio pueden presentar competencia entre estados con distinta multiplicidad de espín a temperatura finita [1]. Esta competencia de espín dificulta la descripción de las propiedades fisicoquímicas en este tipo de sistemas mediante métodos tradicionales de estructura electrónica dentro de la aproximación adiabática. En particular para Al_6 se ha predicho a 0K un estado basal singulete con métodos post Hartree-Fock [1]. Sin embargo, Cox et al. [2] mostraron mediante experimentos Stern-Gerlach que estos cúmulos presentan un momento magnético. Debido a esto proponemos la existencia de un cruzamiento intersistemas (ISC) mediante un mecanismo espín-órbita entre los estados singulete y triplete en Al_6 a temperaturas finitas.

Con el fin de estudiar la transición entre estados de distinta multiplicidad de espín en el esquema DFT presentamos el fundamento teórico involucrado en la evaluación del acoplamiento espín-órbita así como una revisión sobre la teoría del estado de transición no adiabática (NA-TST). Para establecer una metodología comparamos métodos post-HF con metodologías DFT usando funcionales híbridos, GGA y meta-GGA en la evaluación del desdoblamiento de estructura fina en algunos hidruros representativos para lo que requerimos la evaluación de los elementos de matriz espín-órbita.

Investigamos la transición singulete-triplete en Al_6 usando cálculos de estructura electrónica en el esquema DFT al nivel de teoría TPSS/cc-PVTZ mediante la teoría del estado de transición no adiabática. Hemos encontrado los posibles puntos de cruce en la superficie de energía potencial (PES) e identificamos los puntos de cruce de mínima energía (MECP). Para los MECP evaluamos los elementos de matriz espín-órbita, la probabilidad de transición y las constantes de velocidad para el equilibrio singulete-triplete a distintas temperaturas usando las fórmulas de Landau-Zener y de acoplamiento débil. A bajas temperaturas encontramos una alta contribución por tunelaje a la constante de velocidad. Además encontramos una mezcla favoreciendo el estado triplete a temperaturas finitas de forma consistente con experimentos Stern-Gerlach [2] que muestran la presencia de un momento magnético en Al_6 .

Los resultados más importantes del presente trabajo han sido publicados en *The Journal of Physical Chemistry C*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02379.

Índice general

1. Introducción	1
2. Momento angular y mecánica cuántica relativista	4
2.1. Momento angular	5
2.1.1. Valores propios y funciones propias del momento angular	5
2.1.2. Momento angular orbital	9
2.1.3. Conservación del momento angular y potenciales centrales	11
2.1.4. Momento angular de espín	13
2.2. Acoplamiento de momento angular	15
2.2.1. Acoplamiento de momento angular orbital y de espín	17
2.3. Mecánica cuántica relativista	18
2.3.1. Ecuación de Klein-Gordon	19
2.3.2. Teoría de Dirac para el electrón	20
2.3.3. Límite no relativista: relación entre la ecuación de Dirac y la ecuación de Schrödinger	25
2.4. Aproximaciones a la ecuación de Dirac	26
2.4.1. Ecuación de Pauli y aproximación regular de orden cero	26
2.4.2. Transformación de Douglas-Kroll-Hess	27
2.5. Efectos relativistas en química	29
3. Teoría de funcionales de la densidad	31
3.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	32
3.2. Método de Kohn y Sham	34
3.3. Intercambio y correlación. Ventajas y desventajas de DFT	36
4. Acoplamiento espín-órbita	40
4.1. Operador de Breit-Pauli	41
4.1.1. Operador hamiltoniano espín-órbita de Breit-Pauli	43
4.2. Reglas de selección	44
4.3. Estudio de casos	45
4.3.1. Discoincidencia orbital	45
4.3.2. Discoincidencia de espín	46
5. Transiciones no adiabáticas	49
5.1. Aproximación adiabática	49
5.1.1. Intersecciones cónicas	52
5.2. Probabilidad de transición	53
5.2.1. Fórmula de Landau-Zener	53
5.2.2. Acoplamiento débil	55

5.2.3. Fórmulas de Zhu-Nakamura	55
5.3. Cinética en transiciones no adiabáticas: Teoría del estado de transición no adiabática	59
6. Resultados	64
6.1. Estructura fina en hidruros representativos	64
6.2. Transiciones $S \longleftrightarrow T$ en Al_6	67
6.2.1. Mínimos de la superficie de energía potencial	67
6.2.2. Estados de transición	69
6.2.3. Puntos de cruce de mínima energía	72
6.2.4. Elementos de matriz espín-órbita y estados no adiabáticos	81
6.2.5. Probabilidad de transición y cinética de la conversión $S \leftrightarrow T$.	83
7. Conclusiones	93
A. Momento angular como el generador de rotaciones	95
B. Coeficientes de Clebsch-Gordan	98
C. Funcional TPSS	99
D. Geometrías de los puntos estacionarios de la PES y de los MECP	102
E. Lista de abreviaturas	104

Capítulo 1

Introducción

Una de las aproximaciones más utilizadas actualmente en química cuántica es la aproximación adiabática. En dicha aproximación la función de onda total de un sistema está en una única superficie de energía potencial (PES). Reactivos, productos y el estado de transición que los conecta se encuentran en la misma superficie debido a que los términos de acoplamiento entre distintos estados electrónicos es nulo. Un caso particular de dicha aproximación es la aproximación de Born-Oppenheimer en la que, debido a que la masa del protón es 1837 veces más grande que la del electrón, se separa el movimiento electrónico y nuclear por lo que la PES de un sistema no dependerá de la masa nuclear [3].

Gracias a dicha aproximación se pudo pasar de estudios mecánico cuánticos atómicos a estudios moleculares capaces de reproducir y explicar de manera precisa las propiedades fisicoquímicas y la reactividad en sistemas de interés químico [4]. En general la aproximación adiabática es adecuada para describir problemas de química cuántica pero falla cuando dos soluciones a la ecuación de Schrödinger, es decir, dos estados electrónicos, se acercan en energía. Cuando esto sucede los términos de acoplamiento son distintos de cero.

Algunos ejemplos importantes en donde los términos de acoplamiento no pueden ser ignorados son el cruzamiento intersistemas (ISC) y el desdoblamiento de estructura fina (FSS) [5]. El ISC se refiere a la transición entre estados electrónicos de distinta multiplicidad y suele presentarse en diversas reacciones fotoquímicas o en sistemas que presentan fosforescencia. Por otra parte el FSS produce alteraciones en los niveles energéticos debido a la ruptura de simetría generada por los términos de acoplamiento. Para la correcta descripción de éstos fenómenos es necesario tomar en cuenta efectos relativistas.

Los efectos relativistas se pueden separar en efectos escalares y no escalares. Los términos escalares son los términos masa-velocidad y el término de Darwin. Por otra parte los términos no escalares son responsables del acoplamiento entre distintos estados e incluyen el acoplamiento espín-órbita, espín-espín, órbita-órbita, etc. El acoplamiento espín-órbita (SOC) es de particular importancia ya que de los efectos no escalares es el de mayor magnitud.

La necesidad de incluir explícitamente efectos relativistas en química cuántica ha si-

do reconocida desde hace tiempo [6]. En general al aumentar la masa atómica aumenta la importancia de los efectos relativistas sin embargo sus efectos se pueden cuantificar inclusive para átomos ligeros. En la práctica hay una gran variedad de métodos para incluir el SOC sin embargo en su mayoría implican un alto costo computacional limitando el estudio de sistemas moleculares grandes. La mayoría de los códigos disponibles requieren métodos post Hartree-Fock mediante funciones de onda de espacio activo completo (CAS por sus siglas en inglés) o provenientes de un cálculo multi-configuracional de campo autoconsistente (MCSCF). En cuanto a programas basados en teoría de funcionales de la densidad (DFT) el SOC es tratado mediante la aproximación de orden cero (ZORA) o combinando DFT con un método de interacción de configuraciones multireferencial (MRCI).

El alto costo computacional radica en las integrales bielectrónicas del hamiltoniano espín-órbita (SO). La solución más recurrida es el uso de factores de apantallamiento como aproximación al hamiltoniano SO [7]. DFT al ser un método de monodeterminante nos permite evaluar los elementos de matriz SO más rápido que con otros métodos de estructura electrónica pero nos limita a sistemas que no presenten carácter multireferencial en ninguno de los estados acoplados.

En años recientes la física y química de agregados atómicos pequeños ha sido un tema que ha crecido en interés debido a que sus propiedades cambian sustancialmente a comparación del bulto además de que tienen potenciales aplicaciones en catálisis y en el aprovechamiento de sus propiedades magnéticas [8,9]. Las propiedades magnéticas en cúmulos metálicos han sido un campo de estudio ampliamente abordado tanto por trabajos teóricos como experimentales [10–18], en general se ha mostrado que las propiedades fisicoquímicas de los cúmulos metálicos cambian dramáticamente según su simetría y el tamaño del cúmulo.

Experimentalmente los cúmulos de Al_6 presentan desviaciones en experimentos Stern-Gerlach por lo que se les ha asociado un estado triplete [2]. Sin embargo, el estado fundamental no es claro ya que los estados singulete y triplete están prácticamente degenerados. Debido a esto distintos métodos apuntan a distintos estados basales [1,12]. Se ha mostrado mediante dinámicas moleculares Born-Oppenheimer que en cúmulos de Al_6 diferentes superficies de energía potencial caracterizadas por su multiplicidad de espín podrían compartir la misma ventana de energía a una temperatura finita [1]. En estos puntos podría haber una conversión entre distintas multiplicidades mediante un mecanismo de acoplamiento espín-órbita.

En el presente trabajo empezamos por el estudio del momento angular y una introducción a la mecánica cuántica relativista siguiendo con una breve revisión de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Posteriormente presentamos el fundamento teórico para la evaluación de los elementos de matriz espín-órbita y el estudio de transiciones no adiabáticas enfocado a las transiciones espín-órbita. Finalmente presentamos los resultados obtenidos. Mediante cálculos de estructura electrónica en el esquema de DFT obtuvimos el desdoblamiento de estructura fina de algunos hidruros representativas con la finalidad de establecer una metodología para el estudio del acoplamiento espín-órbita.

El objetivo principal del trabajo es el estudio de las transiciones $S \leftrightarrow T$ en cúmulos de Al_6 usando la teoría del estado de transición no adiabática (NA-TST). NA-TST toma un enfoque estadístico para describir las transiciones no adiabáticas a través de una barrera definida por el punto de cruce de mínima energía (MECP) entre dos superficies adiabáticas. Este método ha mostrado buenos resultados comparado con métodos más sofisticados, como *Ab initio multiple spawning* (AIMS) [19] o *Trajectory surface hopping* (TSH) [20–23], reproduciendo satisfactoriamente resultados experimentales para varios sistemas [19, 24–26]. En este trabajo mostramos que existe una población significativa del triplete a bajas temperaturas explicando el momento magnético encontrado experimentalmente por Cox et al. [2].

Capítulo 2

Momento angular y mecánica cuántica relativista

Durante la mayor parte del siglo XIX los científicos en las áreas de la física y la química tenían pocas sospechas de que las reglas que gobernaban los sistemas macroscópicos y los microscópicos podrían ser distintas [27]. En este punto el conocimiento de la física consistía esencialmente en la mecánica clásica, la teoría del electromagnetismo, la termodinámica y la óptica. La mecánica clásica era utilizada para predecir la dinámica de los cuerpos materiales mientras que el electromagnetismo de Maxwell proveía un buen marco de trabajo para el estudio de la radiación. Radiación y materia eran estudiadas como ondas y partículas respectivamente mientras que la interacción entre éstas era descrita por medio de la termodinámica o la fuerza de Lorentz. El abrumador éxito de dichas teorías hizo creer que todo fenómeno físico se podía explicar mediante las mismas, sin embargo a principios del siglo XX la física clásica sería seriamente desafiada en dos puntos principales [28].

La teoría de la relatividad de Einstein en 1905 mostró que la mecánica Newtoniana no era válida en el límite de altas velocidades. Por otra parte, la disponibilidad de nuevas técnicas experimentales permitió el estudio de las estructuras atómicas y subatómicas. Los resultados mostraron que la física clásica fallaba completamente en la descripción de varios fenómenos microscópicos, entre ellos la radiación del cuerpo negro, el efecto fotoeléctrico y los espectros atómicos.

La necesidad de abarcar todos los conceptos generados en el primer cuarto del siglo XX en una teoría consistente instó a Heisenberg y a Schrödinger, de forma casi simultánea, a buscar el fundamento teórico detrás de estas nuevas ideas. Por una parte Heisenberg (1925) desarrolló su formulación de mecánica matricial expresando variables dinámicas como la energía, la posición, el momento y el momento angular como matrices. Con esto obtuvo un problema de valores propios o eigenvalores que describían la dinámica de sistemas microscópicos. La diagonalización de la matriz Hamiltoniana generaba el espectro de energías y los vectores de estado del sistema. Por otra parte Schrödinger (1926) formuló la mecánica ondulatoria la cual es una generalización del postulado de de Broglie. Este método describía la dinámica del sistema por medio de una ecuación de onda, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo; en lugar de obtener un problema de eigenvalores Schrödinger obtuvo una ecuación diferencial cuyas soluciones generaban el espectro de energías y la función de onda del sistema.

2.1. Momento angular

Bohr en 1913 introdujo por primera vez el postulado de que el momento angular de un sistema estaba cuantizado en múltiplos de \hbar . Sommerfield (1916) sugirió que la dirección y la magnitud del momento angular de un electrón en una órbita cerrada estaban cuantizadas. De ahí en adelante el estudio espectroscópico de los átomos llevó a reglas empíricas que lidiaban con el acoplamiento del momento angular pero las dificultades en su interpretación se mantuvo hasta el desarrollo de la mecánica cuántica [29]. La descripción del momento angular es requerida en el estudio de la interacción espín-órbita (SO) debido a que la forma general del operador es $\hat{l} \cdot \hat{s}$ tal que \hat{l} y \hat{s} son los operadores de momento angular orbital y de espín respectivamente. Por esta razón los elementos de matriz del operador SO tendrán relación directa con los del momento angular.

2.1.1. Valores propios y funciones propias del momento angular

A pesar de que la descripción del momento angular se enfocará a partículas con espín $\frac{1}{2}$ en esta sección estudiaremos estados más generales del momento angular representado por el operador J . Se desarrollará la descripción de los valores y las funciones propias de los operadores J^2 y J_z así como las expresiones de los elementos de matriz.

Para la derivación de los elementos de matriz partiremos del hecho que los operadores J_i son los generadores de rotaciones infinitesimales en el eje i donde $i \in x, y, z$. Dicha demostración no se abordará en el texto principal pero se puede encontrar en el apéndice A. Las relaciones de conmutación están definidas de la siguiente forma:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} J_k \quad (2.1)$$

Donde ϵ_{ijk} es el símbolo de Levi-Civita que es 1 para permutaciones pares de ijk , -1 para permutaciones impares y cero en cualquier otro caso. Estas relaciones de conmutación se obtienen a partir de que los operadores de momento angular son los generadores de rotaciones y la derivación se muestra en el apéndice A [30]. El partir de los generadores de rotaciones nos permite obtener un panorama general de los operadores de momento angular sin la necesidad del uso del principio de correspondencia, como se usará en el momento angular orbital. Esto nos ayudará en el tratamiento del momento angular de espín ya que este no tiene un análogo clásico.

El operador \hat{J}^2 se define como

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (2.2)$$

este operador conmuta con todas las componentes del momento angular \hat{J}_i .

$$[\hat{J}^2, J_i] = 0 \quad i \in x, y, z \quad (2.3)$$

Para probar esto veamos el caso con $i = z$

$$\begin{aligned}
 [\hat{J}_x\hat{J}_x + \hat{J}_y\hat{J}_y + \hat{J}_z\hat{J}_z, \hat{J}_z] &= \hat{J}_x[\hat{J}_x, \hat{J}_z] + [\hat{J}_x, \hat{J}_z]\hat{J}_x + \hat{J}_y[\hat{J}_y, \hat{J}_z] + [\hat{J}_y, \hat{J}_z]\hat{J}_y \\
 &= -i\hbar\hat{J}_x\hat{J}_y - i\hbar\hat{J}_y\hat{J}_x + i\hbar\hat{J}_y\hat{J}_x + i\hbar\hat{J}_x\hat{J}_y = 0
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

donde los términos con conmutadores entre \hat{J}_z se omitieron ya que son 0. Los conmutadores con \hat{J}_x y con \hat{J}_y siguen una demostración similar. Es importante encontrar estas relaciones de conmutación pues los operadores que conmutan comparten espacio solución. Como los operadores \hat{J}_i no conmutan entre sí sólo podemos elegir uno de estos observables para que sea diagonalizado simultáneamente con \hat{J}^2 . Por convención elegimos a \hat{J}_z para esto.

Con esto procederemos a la búsqueda de las funciones propias simultáneas de \hat{J}^2 y \hat{J}_z . Representamos los valores propios de \hat{J}^2 y \hat{J}_z por los valores a y b respectivamente.

$$\begin{aligned}
 \hat{J}^2|a, b\rangle &= a|a, b\rangle \\
 \hat{J}_z|a, b\rangle &= b|a, b\rangle
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

Para definir los valores permitidos para a y b es conveniente trabajar con los operadores no hermitianos,

$$\hat{J}_\pm \equiv \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y
 \tag{2.6}$$

estos operadores son llamados operadores escalera y satisfacen las relaciones de conmutación.

$$\begin{aligned}
 [\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] &= 0 \\
 [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] &= \pm\hbar\hat{J}_\pm \\
 [\hat{J}_+, \hat{J}_-] &= 2\hbar\hat{J}_z
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

Estas relaciones de conmutación se pueden verificar a partir de los conmutadores de momento angular.

A pesar de que ya obtuvimos las propiedades de los operadores escalera no hemos discernido el significado físico de estos. Para esto vamos a examinar la acción de \hat{J}_z sobre $\hat{J}_\pm|a, b\rangle$.

$$\begin{aligned}
 \hat{J}_z\hat{J}_\pm|a, b\rangle &= (\hat{J}_z\hat{J}_\pm - \hat{J}_\pm\hat{J}_z + \hat{J}_\pm\hat{J}_z)|a, b\rangle \\
 &= ([\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] + \hat{J}_\pm\hat{J}_z)|a, b\rangle = \pm\hbar\hat{J}_\pm|a, b\rangle + b\hat{J}_\pm|a, b\rangle \\
 &= (b \pm \hbar)\hat{J}_\pm|a, b\rangle = \hat{J}_z|a, b \pm \hbar\rangle
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

Este resultado implica que al aplicar el operador \hat{J}_\pm a un eigenket de \hat{J}_z obtenemos, de igual forma, un eigenket de \hat{J}_z aumentado o disminuido en una unidad de \hbar . Con esto podemos ver que los operadores \hat{J}_\pm escalan o disminuyen los eigenvalores de \hat{J}_z y por esto son conocidos como operadores escalera. A pesar de que \hat{J}_\pm cambia el valor propio de \hat{J}_z en una unidad de \hbar no cambia el valor propio de \hat{J}^2

$$\begin{aligned}
 \hat{J}^2\hat{J}_\pm|a, b\rangle &= \hat{J}_\pm\hat{J}^2|a, b\rangle \\
 &= a(\hat{J}_\pm|a, b\rangle)
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

ya que los operadores \hat{J}_\pm y \hat{J}^2 conmutan no nos debería de sorprender este resultado pues comparten espacio solución.

Los kets $\hat{J}_\pm|a, b\rangle$ son eigenkets simultáneamente de \hat{J}_z y \hat{J}^2 con eigenvalores $b \pm \hbar$ y a . Por lo que podemos escribir

$$\hat{J}_\pm|a, b\rangle = c_\pm|a, b \pm \hbar\rangle \quad (2.10)$$

la constante c_\pm será determinada posteriormente a partir de la normalización de los eigenkets de momento angular.

Supongamos ahora que aplicamos \hat{J}_+ de manera sucesiva n veces a un ket que es función propia de \hat{J}^2 y \hat{J}_z . El resultado será un eigenket de \hat{J}^2 con el valor de \hat{J}_z aumentado en $n\hbar$ sin alterar el valor propio de \hat{J}^2 . Este proceso no puede continuar de manera indefinida pues existe un límite superior al valor de b dado una a en el ket $|a, b\rangle$. Para probar esto veamos que

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+) \\ &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_+^\dagger + \hat{J}_+^\dagger\hat{J}_+) \end{aligned} \quad (2.11)$$

notemos que $\hat{J}_+\hat{J}_+^\dagger$ y $\hat{J}_+^\dagger\hat{J}_+$ deben de tener un valor promedio mayor que cero

$$\langle a, b|\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2|a, b\rangle \geq 0 \quad (2.12)$$

con esto obtenemos que

$$\begin{aligned} a - b^2 &\geq 0 \\ a &\geq b^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Este resultado implica que existe una b_{max} tal que

$$\hat{J}_+|a, b_{max}\rangle = 0 \quad (2.14)$$

o, dicho de otra forma, el valor de b no puede aumentar más allá de b_{max} . Esto además nos lleva a

$$\hat{J}_-\hat{J}_+|a, b_{max}\rangle = 0 \quad (2.15)$$

pero

$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - i(\hat{J}_y\hat{J}_x - \hat{J}_x\hat{J}_y) = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z \quad (2.16)$$

de donde se sigue que

$$\begin{aligned} (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z)|a, b_{max}\rangle &= (a - b_{max}^2 - \hbar b_{max})|a, b_{max}\rangle = 0 \\ a - b_{max}^2 - \hbar b_{max} &= 0 \\ a &= b_{max}(b_{max} + \hbar) \end{aligned} \quad (2.17)$$

De manera similar para un valor mínimo de b_{min}

$$\begin{aligned} \hat{J}_-|a, b_{min}\rangle &= 0 \\ \hat{J}_+\hat{J}_-|a, b_{min}\rangle &= 0 \\ \hat{J}_+\hat{J}_- &= \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z \end{aligned} \quad (2.18)$$

llegando finalmente a que

$$a = b_{min}(b_{min} - \hbar) \quad (2.19)$$

Igualando las expresiones para a obtenemos que la relación entre b_{max} y b_{min} es

$$b_{max} = -b_{min} \quad (2.20)$$

por lo que los valores permitidos de b se encuentran entre

$$-b_{max} \leq b \leq b_{max} \quad (2.21)$$

Dado que ya definimos los operadores escalera entonces se debe poder llegar al ket $|a, b_{max}\rangle$ tras la aplicación sucesiva de \hat{J}_+ a $|a, b_{min}\rangle$ un número finito de veces. Por este motivo debemos tener

$$\begin{aligned} b_{max} &= b_{min} + n\hbar \\ b_{max} &= -b_{max} + n\hbar \\ b_{max} &= \frac{n\hbar}{2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

habitualmente se trabaja con j definido como b_{max}/\hbar en lugar de b_{max} por lo que en este caso

$$j = \frac{n}{2} \quad (2.23)$$

El valor máximo del valor propio de \hat{J}_z es $j\hbar$ donde j puede ser entero o semientero. Con las relaciones obtenidas anteriormente tenemos que el valor propio de \hat{J}^2 es

$$a = \hbar^2 j(j+1) \quad (2.24)$$

Ahora definamos el valor m tal que

$$b \equiv m\hbar \quad (2.25)$$

si j es semientero entonces los valores de m son semienteros; si j es entero, todos los valores de m son enteros. Los valores permitidos de m para una j dada son $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ por lo que hay $2j+1$ posibles estados para m .

En lugar de los kets $|a, b\rangle$ es más conveniente escribir las funciones propias de \hat{J}^2 y \hat{J}_z como $|j, m\rangle$. Con esto las ecuaciones de eigenvalores tienen la forma

$$\begin{aligned} \hat{J}^2|j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle \\ \hat{J}_z|j, m\rangle &= m\hbar|j, m\rangle \end{aligned} \quad (2.26)$$

Estas ecuaciones describen la cuantización del momento angular. Es importante notar que este resultado se obtiene únicamente de las relaciones de conmutación. La cuantización del momento angular es una consecuencia directa de las relaciones de conmutación, las cuales son obtenidas a partir de las propiedades de las rotaciones de las cuales el operador \hat{J}_i es el generador.

Para obtener los elementos de matriz de los distintos operadores del momento angular haremos uso de las ecuaciones de eigenvalores definidas anteriormente y asumiremos que las funciones propias $|j, m\rangle$ son ortonormales. Con esto tenemos que

$$\begin{aligned}\langle j', m' | \hat{J}^2 | j, m \rangle &= j(j+1)\hbar^2 \delta_{j',j} \delta_{m',m} \\ \langle j', m' | \hat{J}_z | j, m \rangle &= m\hbar \delta_{j',j} \delta_{m',m}\end{aligned}\quad (2.27)$$

dado que estos elementos de matriz tienen el requerimiento que $m = m'$ y $j = j'$ tenemos que la representación matricial de estos operadores es una matriz diagonal en la base de $|j, m\rangle$.

Para los elementos de matriz de \hat{J}_\pm debemos de considerar primero

$$\begin{aligned}\langle j', m' | \hat{J}_+^\dagger \hat{J}_+ | j, m \rangle &= \langle j', m' | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z) | j, m \rangle \\ &= \hbar^2 [j(j+1) - m^2 - m]\end{aligned}\quad (2.28)$$

Recordando que la acción de \hat{J}_+ sobre $|j, m\rangle$ es igual a

$$\hat{J}_+ | j, m \rangle = c_{j,m}^+ | j, m+1 \rangle \quad (2.29)$$

y tomando el conjugado

$$\langle j, m | \hat{J}_+^\dagger = \langle j, m+1 | c_{j,m}^{+\dagger} \quad (2.30)$$

igualando con 2.28 obtenemos

$$\begin{aligned}|c_{j,m}^+|^2 &= \hbar^2 [j(j+1) - m^2 - m] \\ &= \hbar^2 [(j-m)(j+m+1)]\end{aligned}\quad (2.31)$$

Con esto queda definida $c_{j,m}^+$, la cual se suele definir como real y positiva con lo que se obtiene el efecto del operador \hat{J}_+ sobre un ket $|j, m\rangle$. Realizando el mismo procedimiento para \hat{J}_- llegamos a

$$\hat{J}_\pm | j, m \rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} | j, m \pm 1 \rangle \quad (2.32)$$

llegando finalmente a los elementos de matriz

$$\langle j', m' | \hat{J}_\pm | j, m \rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \delta_{j',j} \delta_{m',m \pm 1} \quad (2.33)$$

2.1.2. Momento angular orbital

De acuerdo al principio de correspondencia el operador de momento angular \hat{l} en mecánica cuántica se define de forma análoga a la definición en mecánica clásica

$$\hat{l} \equiv \hat{r} \times \hat{p} \quad (2.34)$$

cada componente del momento angular tiene la forma

$$\begin{aligned}\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y &= \hat{l}_x \\ \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z &= \hat{l}_y \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x &= \hat{l}_z\end{aligned}\quad (2.35)$$

además el cuadrado del operador de momento angular se define como

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \quad (2.36)$$

Los operadores de momento angular presentan ciertas propiedades de conmutación derivables a partir de los conmutadores de posición y momento lineal

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}; [x_i, x_j] = [p_i, p_j] = 0 \quad (2.37)$$

donde $i, j = 1, 2, 3$ y la notación x_1, x_2, x_3 es equivalente a x, y, z . Aplicando estas relaciones podemos encontrar las reglas de conmutación del momento angular. Por ejemplo:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= (yp_z - zp_y)(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)(yp_z - zp_y) \\ &= yp_x(p_z z - zp_z) + xp_y(zp_z - p_z z) = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar\hat{l}_z \end{aligned} \quad (2.38)$$

De manera análoga para los demás operadores obtenemos las relaciones

$$[\hat{l}_i, \hat{l}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} l_k \quad (2.39)$$

donde $i, j, k \in x, y, z$ y ϵ_{ijk} es el símbolo de Levi-Civita.

Por otra parte ayudándonos de estas reglas de conmutación se obtiene que el cuadrado del operador de momento angular conmuta con cualquiera de sus componentes.

$$[\hat{l}^2, l_i] = 0 \quad i \in x, y, z \quad (2.40)$$

Como se mencionó anteriormente el hecho de que dos operadores conmuten significa que comparten el mismo espacio solución. Se dice que un observable es un buen número cuántico cuando éste conmuta con el operador hamiltoniano. Los operadores \hat{l}_z y \hat{l}^2 conmutan entre sí además de conmutar con el Hamiltoniano en mecánica cuántica no relativista. Las funciones propias de dichos operadores se presentan en las siguientes ecuaciones de eigenvalores

$$\hat{l}_z |l, m_l\rangle = \hbar m_l |l, m_l\rangle \quad (2.41)$$

$$\hat{l}^2 |l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle \quad (2.42)$$

y los operadores escalera asociados a este operador de momento angular son

$$\hat{l}_{\pm} |l, m_l\rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m_l)(j \pm m_l + 1)} |l, m_l \pm 1\rangle \quad (2.43)$$

Ahora vamos a ver la forma explícita de la base $|l, m_l\rangle$. Para esto vamos a introducir el uso de coordenadas polares. La definición de coordenadas polares (r, θ, ϕ) y su transformación a coordenadas cartesianas (x, y, z) es

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{sen}\theta \cos\phi \\ y &= r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi \\ z &= r \cos\theta \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta &= \arccos\left(\frac{z}{r}\right) \\ \phi &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Donde θ es el ángulo entre el vector r y el eje z y ϕ es el ángulo entre la proyección de r sobre el plano xy y el eje x . En estas coordenadas los operadores de momento angular tienen la forma

$$\begin{aligned}\hat{l}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(-\text{sen}\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \text{cos}\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{l}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(\text{cos}\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \text{sen}\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\phi}\end{aligned}\tag{2.45}$$

Con esto el operador \hat{l}^2 toma la forma en coordenadas polares

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]\tag{2.46}$$

Este operador es conocido como el operador de Legendre. La ecuación diferencial asociada a este operador se encuentra entre los brackets cuadrados. Esta es una versión modificada de la ecuación de Legendre. Podemos verla de manera explícita al evaluar su acción sobre una función $\Psi(l, m_l)$

$$\begin{aligned}\hat{l}^2\Psi(l, m_l) &= \hbar^2 l(l+1)\Psi(l, m_l) = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \Psi(l, m_l) \\ -l(l+1)\Psi(l, m_l) &= \left[\frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \Psi(l, m_l)\end{aligned}\tag{2.47}$$

La solución a esta ecuación son los armónicos esféricos definidos como

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{l,m}(\text{cos}\theta) e^{im\phi}\tag{2.48}$$

donde

$$P_{l,m}(\text{cos}\theta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \text{sen}^m\theta \frac{d^{l+m} \text{sen}^{2l}\theta}{d\text{cos}^{l+m}\theta}\tag{2.49}$$

2.1.3. Conservación del momento angular y potenciales centrales

Para verificar los casos en los que el momento angular se conserva en mecánica clásica tenemos que evaluar el cambio de L con respecto al tiempo, esto se obtiene como

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{L}}{dt} &= \dot{\vec{L}} = m(\dot{\vec{r}} \times \vec{v}) + m(\vec{r} \times \dot{\vec{v}}) \\ &= m(\vec{v} \times \vec{v}) + m(\vec{r} \times \dot{\vec{v}}) \\ &= \vec{r} \times m\dot{\vec{v}} = \vec{r} \times \vec{F}\end{aligned}\tag{2.50}$$

donde \vec{r} y \vec{v} son la posición y la velocidad respectivamente. La notación $\dot{\vec{r}}$ se refiere a la derivada temporal de la posición. Se aplica la misma notación para la velocidad

y el momento angular. En el caso de que el potencial dependa únicamente de una coordenada radial r entonces tenemos una fuerza central, para la que se cumple

$$F = -V'(r)\hat{r} = F(r)\hat{r} \quad (2.51)$$

$V'(r)$ es la derivada de $V(r)$ con respecto a r . Por lo tanto para una fuerza central se obtiene

$$\begin{aligned} \dot{\vec{L}} &= \vec{r} \times F \\ &= \vec{r} \times (-V'(r)\hat{r}) \\ &= \frac{-V'(r)}{r}(\vec{r} \times \vec{r}) = 0 \end{aligned} \quad (2.52)$$

esto nos lleva a que para fuerzas o potenciales centrales el momento angular se conserva ya que la fuerza siempre es paralela al vector de posición \vec{r} y la torca $\vec{r} \times F$ es 0.

En mecánica cuántica frecuentemente se presentan problemas descritos por hamiltonianos de la forma

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (2.53)$$

que son la base para varios problemas físicos. La importancia fundamental de este tipo de hamiltonianos es que la simetría (o la falta de esta) está impuesta por el potencial. Como ya vimos, clásicamente se espera que el momento angular orbital se conserve en el sistema.

Esto se cumple también en mecánica cuántica ya que se demuestra que el hamiltoniano conmuta con el operador de momento angular orbital si el potencial en el hamiltoniano es un potencial central. El operador hamiltoniano se puede ver como el operador generador de traslaciones temporales, si el operador de momento angular conmuta con él entonces esta cantidad se conserva, es decir $\frac{d\hat{L}}{dt} = 0$. Para que el momento angular orbital se conserve se necesita que el operador \hat{L} conmute con \hat{p}^2 lo cual se cumple [30]. El conmutador $[\hat{L}, \hat{V}(r)]$ es evidentemente 0 ya que el operador de momento angular orbital no tiene dependencia en r y el operador asociado al potencial, al ser un potencial central, solamente depende de r .

Esto se demuestra mediante el teorema de Ehrenfest

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \left\langle \frac{\partial A(r, t)}{\partial t} \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle \quad (2.54)$$

que para el momento angular toma la forma

$$\frac{d}{dt}\langle L \rangle = \left\langle \frac{\partial L}{\partial t} \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [H, L] \rangle \quad (2.55)$$

y como L no tiene dependencia en t

$$\frac{d}{dt}\langle L \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, L] \rangle \quad (2.56)$$

Aquí es claro que, si H y L conmutan, el momento angular se conserva. Es decir $\frac{dL}{dt} = 0$. Sustituyendo L por $r \times p$ y tomando los conmutadores

$$\begin{aligned} [H, r] &= \frac{\hbar p}{im} \\ [H, p] &= -\frac{\hbar}{i} \nabla V(r) \end{aligned} \quad (2.57)$$

tenemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle r \times p \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [H, r \times p] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, r] \times p \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle r \times [H, p] \rangle \\ &= \langle \frac{p}{m} \times p \rangle + \langle r \times (-\nabla V(r)) \rangle = \langle r \times F(r) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.58)$$

2.1.4. Momento angular de espín

En 1922 Stern y Gerlach demostraron que un haz de átomos de plata se separaba en dos haces al interactuar con un campo magnético inhomogéneo. Dicho experimento presenta el mismo resultado utilizando un haz de átomos de hidrógeno [31]. Según la mecánica cuántica no relativista un electrón $1s$ en el átomo de hidrógeno no presenta momento angular, contrario a lo mostrado por este experimento [31].

El problema generado por la discrepancia entre la teoría y el experimento fue resuelto por la introducción de un momento angular intrínseco de las partículas elementales, llamado espín. Este observable no tiene un análogo clásico y aparece de manera natural en mecánica cuántica relativista lo cual se abordará en la sección 2.3. Por el momento se describirán algunas propiedades interesantes y útiles para su estudio.

En particular este observable puede ser caracterizado por las siguientes ecuaciones de eigenvalores

$$\hat{s}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle \quad (2.59)$$

$$\hat{s}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad (2.60)$$

Experimentalmente se encuentra que los electrones pueden ser descritos por un número cuántico de spin $s = \frac{1}{2}$. La ecuación de valores propios puede ser escrita de forma matricial como

$$s = \frac{\hbar}{2} \sigma \quad (2.61)$$

donde σ es un vector que contiene las tres matrices de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

Y σ es

$$\sigma = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2} \quad (2.65)$$

Ahora vamos a revisar algunas propiedades interesantes de las matrices de Pauli. Para empezar tenemos que

$$\begin{aligned}\sigma_i^2 &= \mathbb{1}_2 \\ \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i &= 0 \text{ para } i \neq j\end{aligned}\tag{2.66}$$

$\mathbb{1}_2$ es la matriz identidad de dimensión 2. Estas ecuaciones son equivalentes a la relación de anticonmutación

$$[\sigma_i, \sigma_j]_+ = 2\delta_{i,j}\tag{2.67}$$

Además tenemos las relaciones de conmutación

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k\tag{2.68}$$

notemos también que

$$\begin{aligned}\sigma_i^\dagger &= \sigma_i \\ \det(\sigma_i) &= -1 \\ \text{Tr}(\sigma_i) &= 0\end{aligned}\tag{2.69}$$

El operador \hat{s}^2 se obtiene de las matrices de Pauli y se define como

$$\hat{s}^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \mathbb{1}_2\tag{2.70}$$

Esta ecuación tiene dos eigenvectores que a su vez son eigenvectores de \hat{s}_z ya que $[\hat{s}^2, \hat{s}_z] = 0$. Estos eigenvectores los llamaremos $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$

$$\begin{aligned}|\alpha\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ |\beta\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{2.71}$$

La acción de \hat{s}_z sobre estos vectores nos dará sus valores de m_s . El operador \hat{s}_z es

$$\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\tag{2.72}$$

Es fácil ver de la representación matricial de \hat{s}_z que los vectores $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ tienen valores de $m_s = \frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$ respectivamente. Con esto podemos escribir dichos vectores como

$$\begin{aligned}|\alpha\rangle &= |+\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ |\beta\rangle &= |-\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle\end{aligned}\tag{2.73}$$

Como cualquier otro momento angular, el momento angular de espín puede ser acoplado con otro momento angular de espín. Dos operadores de espín se pueden acoplar a un operador total de espín definido como $S = s_1 + s_2$. Si los espines de una colección de N partículas están acoplados a un espín total S entonces la correspondiente eigenfunción de espín total es construida.

Además, el momento angular orbital de estos electrones puede ser acoplado a un momento angular orbital total L con la eigenfunción correspondiente $|LM_L\rangle$ en una simetría esférica (p. ej. átomos). Este esquema de acoplamiento se le conoce como acoplamiento LS o acoplamiento de Russell-Saunders. El producto de las funciones de espín y momento angular orbital total resulta ser adecuado para la descripción de átomos polielectrónicos en un esquema no relativista. En este esquema los operadores de momento angular orbital total y de espín total conmutan con el hamiltoniano. Por lo tanto las funciones propias que describen a los átomos pueden ser clasificadas por los valores asociados de L , S , m_l y m_s .

Esta simetría esférica sólo se mantiene para átomos. En cuanto disminuye la simetría perdemos los términos asociados a este acoplamiento. Para moléculas podemos decir de manera general que se pierde la simetría del momento angular orbital y solamente podremos clasificar las funciones propias de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo puntual.

A pesar de esto el espín total siempre es un buen número cuántico para moléculas en mecánica cuántica no relativista. Gracias a esto todos los estados cuánticos (no relativistas) se pueden clasificar por su multiplicidad de espín $2S + 1$ que denota la degeneración de un estado con respecto al espín. Esto nos da el número de estados m_S posibles para un espín total dado S . Llamaremos a los estados con $2S + 1 = 1$ estados singlete ($S = 0$), con $2S + 1 = 2$ estados doblete ($S = 1/2$), con $2S + 1 = 3$ estados triplete ($S = 1$) y así consecutivamente de acuerdo al número de líneas en el espectro con un campo magnético externo aplicado.

2.2. Acoplamiento de momento angular

Consideremos un sistema de partículas con momento angular J_i cada una, es conveniente poder asignar un momento angular total J al sistema. Si tomamos dos operadores J_1 y J_2 en distintos subespacios estos satisfacen las relaciones de conmutación usuales para el momento angular. Sin embargo tenemos que

$$[J_{1k}, J_{2l}] = 0 \quad (2.74)$$

entre cualquier par de operadores que actúan en distintos subespacios. Esto es un elemento importante a considerar ya que el operador momento angular orbital y el de espín actúan sobre distintos subespacios. El esquema abordado en este momento es para el momento angular en general y posteriormente veremos como ejemplo el acoplamiento del momento angular orbital y de espín.

Cada subespacio de J_i tiene una dimensión $2J_i + 1$ ya que para cada uno de estos existen $2J_i + 1$ estados con una m_i definida. Definimos el momento angular total por

$$J \equiv J_1 \otimes \mathbb{1}_2 + \mathbb{1}_1 \otimes J_2 \quad (2.75)$$

El símbolo \otimes se refiere al producto tensorial entre dos matrices. En este caso las matrices $\mathbb{1}_i$ son matrices identidad con dimensión $2J_i + 1 \times 2J_i + 1$ del subespacio i .

El momento angular total J satisface las relaciones de conmutación del momento angular y además podemos aplicar a este todo lo aprendido sobre el espectro de eigenvalores de \hat{J}^2 , \hat{J}_z y \hat{J}_\pm . Con esto tenemos dos opciones para la elección de la base del momento angular total.

1. *Opción A (Base desacoplada)*: Podemos tomar eigenkets simultáneos de los operadores J_1^2 , J_2^2 , J_{1z} y J_{2z} . Esta elección se da ya que estos cuatro operadores conmutan entre sí. La forma de esta base es simplemente el producto de las bases de J_1 y J_2 . Denotamos esta base como $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$ y las ecuaciones que la definen son

$$\begin{aligned}\hat{J}_1^2 |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \\ \hat{J}_{1z} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= m_1 \hbar |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \\ \hat{J}_2^2 |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \\ \hat{J}_{2z} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= m_2 \hbar |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\end{aligned}\tag{2.76}$$

2. *Opción B (Base acoplada)*: Como mencionamos en un principio es deseable tener una base que sea función propia de J^2 y J_z . En este caso usaremos eigenkets simultáneos de J^2 , J_1^2 , J_2^2 , y J_z ya que todos estos conmutan entre sí. La base acoplada se escribe como $|j_1 j_2; j m\rangle$ pero se encuentra frecuentemente como $|j, m\rangle$. Esta última opción será ocupada por brevedad. Las ecuaciones que definen esta base son

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 |j, m\rangle &= j(j + 1)\hbar^2 |j, m\rangle \\ \hat{J}_1^2 |j, m\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j, m\rangle \\ \hat{J}_2^2 |j, m\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j, m\rangle &= m \hbar |j, m\rangle\end{aligned}\tag{2.77}$$

Es muy importante notar que, a pesar de que J^2 y J_z conmutan tenemos que

$$[J^2, J_{1z}] \neq 0; \quad [J^2, J_{2z}] \neq 0\tag{2.78}$$

por lo que no podemos agregar J^2 al conjunto de la base desacoplada y no podemos agregar las componentes J_{iz} a la base acoplada.

La transformación unitaria que conecta ambas bases tiene la forma

$$|jm\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | jm\rangle\tag{2.79}$$

en donde usamos el operador identidad en la base de j_1 y j_2 definido como

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2| = \mathbb{1}\tag{2.80}$$

Los elementos de matriz de esta transformación $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | jm\rangle$ son los coeficientes Clebsch-Gordan. Estos coeficientes están definidos para $j = j_1 + j_2$ como

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | jm\rangle = \sqrt{\frac{(2j_1)!(2j_2)!}{(2j)!}} \times \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}}\tag{2.81}$$

Hay muchas propiedades importantes de estos coeficientes. Notemos que los coeficientes son 0 a menos que

$$\begin{aligned} m &= m_1 + m_2 \\ |j_1 - j_2| &\leq j \leq j_1 + j_2 \end{aligned} \quad (2.82)$$

Por otra parte, los coeficientes Clebsch-Gordan forman una matriz de transformación unitaria al ser simplemente el cambio de base de una base acoplada a una desacoplada. Por lo tanto los elementos de matriz $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j m \rangle$ y $\langle j m | j_1 j_2; m_1 m_2 \rangle$ son iguales. Además una matriz unitaria real debe ser ortogonal con lo que tenemos la condición

$$\sum_j \sum_m \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j m \rangle \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j m \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (2.83)$$

que viene de la condición de ortonormalidad de la base desacoplada. De manera similar tenemos

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j m \rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j' m' \rangle = \delta_{j j'} \delta_{m m'} \quad (2.84)$$

Un caso especial de esto es cuando tenemos $j = j', m' = m = m_1 + m_2$, para el que obtenemos

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} |\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j m \rangle|^2 = 1 \quad (2.85)$$

Esta es la condición de normalización para la base acoplada $|j, m\rangle$. Algunos de estos coeficientes se encuentran evaluados en el apéndice D.

2.2.1. Acoplamiento de momento angular orbital y de espín

El espín se puede acoplar con el momento angular orbital para generar un momento angular total para una partícula. Dicho momento angular está definido como

$$j \equiv l \otimes \mathbb{1}_2 + \mathbb{1}_1 \otimes s \quad (2.86)$$

Ahora buscamos generar los estados de momento angular total a partir de los de los estados desacoplados. Como vimos anteriormente esta base tiene que ser función propia de \hat{J}^2 , \hat{L}^2 , \hat{s}^2 y \hat{J}_z . Recordando que las funciones propias del momento angular son los armónicos esféricos Y_{l, m_l} construiremos la base deseada a partir del producto de los estados desacoplados $\phi_{l, m_l} = Y_{l, m_l} | \pm \rangle$. Tenemos que notar que para generar un estado con una m_j dada se debe de cumplir que $m_j = m_l + m_s$ y como $m_s = \pm \frac{1}{2}$ entonces $m_l = m_j \mp \frac{1}{2}$. Con esto sabemos que existen dos posibilidades para el producto desacoplado

$$\begin{aligned} \phi_{l, (m_j - \frac{1}{2})} &= Y_{l, (m_j - \frac{1}{2})} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \phi_{l, (m_j + \frac{1}{2})} &= Y_{l, (m_j + \frac{1}{2})} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.87)$$

Tomando la transformación a la base acoplada de la forma general

$$|j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j m \rangle \quad (2.88)$$

y eliminando la suma sobre m_l al intercambiarlo por $m_j - m_s$ obtenemos la suma de Clebsch-Gordan que genera los estados acoplados

$$\chi_{j,m_j}^{(\pm)} = \sum_{m_s} Y_{(j \mp \frac{1}{2})(m_j - m_s)} | \frac{1}{2}, m_s \rangle \langle (j \mp \frac{1}{2}), \frac{1}{2}, (m_j - m_s), m_s | j, m_j \rangle \quad (2.89)$$

Hay que notar dos cosas. En primera este vector propio es un vector columna con dos elementos debido a la inclusión del espín. Por otra parte tenemos que los elementos $\langle (j \mp \frac{1}{2}), \frac{1}{2}, (m_j - m_s), m_s | j, m_j \rangle$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan donde $j_1 = j \mp \frac{1}{2}$, $j_2 = \frac{1}{2}$, $m_1 = m_l = m_j - m_s$ y $m_2 = m_s$. Resolviendo para $j = l \pm \frac{1}{2}$ obtenemos la base acoplada definida como

$$\chi_{j,m_j}^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \pm \sqrt{l \pm m_j + \frac{1}{2}} Y_{l(m_j - \frac{1}{2})} \\ \sqrt{l \mp m_j + \frac{1}{2}} Y_{l(m_j + \frac{1}{2})} \end{pmatrix} \quad (2.90)$$

Estos son conocidos como espinores esféricos o espinores de Pauli. Las ecuaciones de valores propios asociadas son las siguientes

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \chi_{j,m_j}^{(\pm)} &= j(j+1) \hbar^2 \chi_{j,m_j}^{(\pm)} ; j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \\ \hat{L}^2 \chi_{j,m_j}^{(\pm)} &= l(l+1) \hbar^2 \chi_{j,m_j}^{(\pm)} ; l = j \mp \frac{1}{2} \\ \hat{s}^2 \chi_{j,m_j}^{(\pm)} &= s(s+1) \hbar^2 \chi_{j,m_j}^{(\pm)} ; s = \frac{1}{2} \\ \hat{J}_z \chi_{j,m_j}^{(\pm)} &= m \hbar \chi_{j,m_j}^{(\pm)} ; m_j = -j, -j+1, \dots, j \end{aligned} \quad (2.91)$$

El único valor propio en el que afecta el signo del espinor de Pauli es en el momento angular orbital. Una característica importante de esta base es que es también función propia del operador

$$\hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (2.92)$$

siendo el resultado

$$\begin{aligned} (\hat{L} \cdot \hat{S}) \chi_{j,m_j}^{(+)} &= \frac{l \hbar^2}{2} \chi_{j,m_j}^{(+)} \\ (\hat{L} \cdot \hat{S}) \chi_{j,m_j}^{(-)} &= -\frac{(l+1) \hbar^2}{2} \chi_{j,m_j}^{(-)} \end{aligned} \quad (2.93)$$

Por otra parte la acción del operador $(\sigma \cdot \hat{r})$ es [32]

$$(\sigma \cdot \hat{r}) \chi_{j,m_j}^{(\pm)} = -\chi_{j,m_j}^{(\mp)} \quad (2.94)$$

Estos dos operadores son de particular interés en la descripción del acoplamiento espín-órbita como se discutirá posteriormente. Las funciones propias del operador de momento angular total J son una parte integral de las funciones propias de átomos en la teoría relativista.

2.3. Mecánica cuántica relativista

El tema central en relatividad es que la velocidad de la luz, c , es constante en todos los marcos de referencia inerciales. Esto es una consecuencia del principio de relatividad

de Einstein que establece que todos los marcos de referencia inerciales son equivalentes y que las ecuaciones de Maxwell, así como todas las leyes fundamentales de la física, deben tener la misma forma en todo marco de referencia inercial. Además, debido a que la velocidad de la luz es constante, la masa de una partícula en movimiento aumenta con respecto a la masa en reposo, m_o , como sigue [3]:

$$m = m_o \left(\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right)^{-1} \quad (2.95)$$

esta masa relativista no se refiere a la cantidad de materia del sistema. El sentido que se le da es la relación que tiene con la energía del sistema.

Para que se cumpla esto las coordenadas espaciales y temporales se vuelven en cierta forma equivalentes. Una descripción relativista de una partícula requiere cuatro coordenadas; tres espaciales y la coordenada del tiempo. Con esto el cambio entre distintas coordenadas requiere de ciertas transformaciones especiales, llamadas transformaciones de Lorentz. Estas mantienen la distancia en cuatro dimensiones o intervalo espacio-tiempo invariante. Este intervalo s_{12} entre dos eventos cualesquiera está definido por

$$s_{12}^2 \equiv c^2(t_2 - t_1)^2 - (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)^2 \quad (2.96)$$

El principio que establece que las leyes físicas deben ser iguales en todos los marcos de referencia es equivalente a decir que estas leyes son invariantes ante transformaciones de Lorentz. Por esto las leyes de la mecánica cuántica en cuanto tomamos en cuenta la relatividad deben de satisfacer este principio.

2.3.1. Ecuación de Klein-Gordon

El primer paso hacia una teoría relativista del electrón fue derivado por W. Gordon (1926) y por O. Klein (1927). El fin de esto es llegar a un hamiltoniano que mantenga la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t) \quad (2.97)$$

invariante ante transformaciones de Lorentz. Si tomamos el hamiltoniano generado al aplicar el principio de correspondencia a la expresión de la energía cinética no relativista llegamos a una expresión que mezcla derivadas temporales con segundas derivadas con respecto a las coordenadas espaciales. Esta mezcla de coordenadas espacio-tiempo hace evidente que la ecuación de Schrödinger no cumple los requisitos para ser una teoría relativista.

El esquema seguido por Klein y Gordon fue entonces aplicar el principio de correspondencia a la expresión relativista de la energía de una partícula libre.

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} \quad (2.98)$$

Sin embargo, esto nos llevaría a un operador con una raíz cuadrada cuya expansión en series tendría derivadas de orden infinitamente alto. Para evitar esto se utiliza el

cuadrado de esta expresión llegando a

$$\begin{aligned}
 E^2 &= p^2 c^2 + m_e^2 c^4 \\
 -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi &= (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m_e^2 c^4) \Psi
 \end{aligned} \tag{2.99}$$

Esta ecuación es la ecuación de Klein-Gordon para una partícula libre. Notamos además que esta ecuación no incluye el espín y debería de ser introducido posteriormente.

Las soluciones a esta ecuación son ondas planas con energía igual a

$$E = \pm \sqrt{c^2 p^2 + m_e^2 c^4} \tag{2.100}$$

La ecuación de Klein-Gordon a pesar de que es invariante ante transformaciones de Lorentz tiene un problema fundamental. No tiene una distribución de densidad de probabilidad definida positiva [32]. Por esta simple razón no podemos considerar esta ecuación como una ecuación fundamental de la mecánica cuántica. A pesar de esto es deseable que la ecuación que obtengamos reproduzca el resultado para una partícula libre.

2.3.2. Teoría de Dirac para el electrón

En 1928 Dirac propuso una nueva ecuación mecánico cuántica para el electrón. Además de que esta ecuación es invariante ante transformaciones de Lorentz muestra la relación del espín con la invarianza de Lorentz.

Para derivar esta ecuación empezamos con una construcción basada en los resultados anteriores.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[\frac{\hbar c}{i} \alpha^k \partial_k + \beta m_e c^2 \right] \Psi \equiv H^D \Psi \tag{2.101}$$

donde $\alpha^k \partial_k$ es según la convención de suma de Einstein

$$\alpha^k \partial_k = \alpha^1 \partial_1 + \alpha^2 \partial_2 + \alpha^3 \partial_3 \tag{2.102}$$

siendo α^i cada una de las componentes del vector α y ∂_i es el operador derivada con respecto a la coordenada i .

Para determinar los parámetros de Dirac α y β es útil el uso de la ecuación de Klein-Gordon. Además es importante recordar que la ecuación que estamos contruyendo debe de reproducir las soluciones de ondas planas de la ecuación de Klein-Gordon para una partícula libre. Para establecer una relación entre estas necesitamos transformar la ecuación de Dirac de tal forma que obtengamos la parte $-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi$. Usando la ecuación de Dirac $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[\frac{\hbar c}{i} \alpha^k \partial_k + \beta m_e c^2 \right] \Psi \equiv H^D \Psi$ y aplicándola por la izquierda y la derecha obtenemos

$$\begin{aligned}
 -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi &= \left[\frac{\hbar c}{i} \alpha^k \partial_k + \beta m_e c^2 \right] \left[\frac{\hbar c}{i} \alpha^k \partial_k + \beta m_e c^2 \right] \Psi \\
 &= -\frac{\hbar^2 c^2}{2} \sum_{i,j=1}^3 (\alpha^i \alpha^j + \alpha^j \alpha^i) \partial_i \partial_j \Psi + \frac{\hbar m_e c^3}{i} \sum_{i=1}^3 (\alpha^i \beta + \beta \alpha^i) \partial_i \Psi + \beta^2 m_e^2 c^4 \Psi
 \end{aligned} \tag{2.103}$$

La comparación directa de esta expresión con la expresión de Klein-Gordon nos permite determinar los parámetros desconocidos. Los coeficientes de la ecuación de Klein-Gordon nos llevan a

$$\begin{aligned}\alpha^i \alpha^j + \alpha^j \alpha^i &= [\alpha^i, \alpha^j]_+ = 2\delta^{i,j} \Rightarrow (\alpha^i)^2 = 1 \\ \alpha^i \beta + \beta \alpha^i &= [\alpha^i, \beta]_+ = 0 \\ \beta^2 &= 1 \Rightarrow \beta = \beta^{-1}\end{aligned}\tag{2.104}$$

En este momento notamos que el anticonmutador $[\alpha^i, \alpha^j]_+$ tiene la misma forma que el anticonmutador de las matrices de Pauli. Ahora del anticonmutador $[\alpha^i, \beta]_+$ obtenemos para α y β las siguientes relaciones

$$\begin{aligned}\alpha^i \beta + \beta \alpha^i &= [\alpha^i, \beta]_+ = 0 \\ \alpha^i &= -\beta^{-1} \alpha^i \beta = -\beta \alpha^i \beta \\ \beta &= -(\alpha^i)^{-1} \beta \alpha = -\alpha^i \beta \alpha^i\end{aligned}\tag{2.105}$$

que por propiedades de la traza nos lleva a

$$\begin{aligned}Tr(\alpha^i) &= -Tr(\beta \alpha^i \beta) = -Tr(\alpha^i \beta^2) = -Tr(\alpha^i) \\ Tr(\beta) &= -Tr(\alpha^i \beta \alpha) = -Tr((\alpha^i)^2 \beta) = -Tr(\beta)\end{aligned}\tag{2.106}$$

por lo tanto, $Tr(\alpha^i) = 0$ y $Tr(\beta) = 0$.

Partiendo de los coeficientes de la ecuación de Klein-Gordon, sabemos que los eigenvalores de estas matrices son 1 o -1 lo cual nos lleva a que ambas matrices tienen la misma cantidad de soluciones positivas como de soluciones negativas y por lo tanto son de dimensión par.

Los parámetros linealmente independientes de menor dimensión que cumplen con estas propiedades son las matrices de Pauli pero solamente nos generarían 3 parámetros en lugar de los 4 requeridos por nuestra construcción. Ya que nuestros parámetros no pueden ser de dimensión 2 entonces para dimensión 4 obtenemos las siguientes matrices 4×4 ,

$$\begin{aligned}\alpha^i &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \\ \beta &= \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbb{1}_2 \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{2.107}$$

donde σ_i son las matrices de Pauli.

Claro este no es el único conjunto ni la única dimensión que nos permite cumplir con las propiedades establecidas. Otros arreglos son posibles. Esta elección particular se le conoce como representación estándar de las matrices de Dirac α^k y β [32]. Las matrices de Pauli están relacionadas con el operador de espín definido antes. Dirac [33] relaciona el parámetro α como una nueva variable dinámica que es necesaria para satisfacer las condiciones del problema; esta puede describir el movimiento interno del electrón y para todo propósito práctico es el espín del electrón postulado en otras teorías.

Con las matrices de Dirac ya definidas vamos a escribir la ecuación de Dirac de otra forma y procederemos a resolver el problema de la partícula libre. Siendo que las matrices de Dirac $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ ya fueron definidas y que el operador de momento lineal \hat{p} contiene las derivadas espaciales entonces podemos escribir la ecuación de Dirac como

$$\left[c\alpha \cdot \hat{p} + \beta m_e c^2 \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (2.108)$$

La función Ψ debe contener necesariamente 4 componentes y se le llama 4-espinor o simplemente espinor. Debido a la estructura de bloques de las matrices α^i podemos separar dicho espinor de la siguiente forma

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} \quad (2.109)$$

Ya que sabemos que estamos estudiando una partícula libre es sensato pensar en que la forma de las funciones propias son ondas planas. Usando un *ansatz* de la forma

$$\Psi(x) = u(p)e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} \quad (2.110)$$

donde el producto de los vectores en cuatro dimensiones p y p está dado por

$$p \cdot x = Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \quad (2.111)$$

tal que \mathbf{p} es el valor propio del momento y r es el vector de posición. Además de la separación del espinor Ψ podemos escribir la ecuación de Dirac en la notación separada

$$\begin{aligned} c(\sigma \cdot \hat{p})\Psi^S + m_e c^2 \Psi^L &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^L \\ c(\sigma \cdot \hat{p})\Psi^L + m_e c^2 \Psi^S &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^S \end{aligned} \quad (2.112)$$

Para la solución de estas ecuaciones debemos encontrar $u(p)$ que también tiene que ser un vector en 4 dimensiones. Para encontrar dicho vector aplicamos el *ansatz* propuesto a la ecuación de Dirac

$$\left[c\alpha \cdot \hat{p} + \beta m_e c^2 \right] u(p)e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u(p)e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} \quad (2.113)$$

multiplicando por $e^{[i\frac{p \cdot x}{\hbar}]}$ por la izquierda obtenemos

$$ce^{[i\frac{p \cdot x}{\hbar}]}(\alpha \cdot \hat{p})u(p)e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} + \beta m_e c^2 u(p) = i\hbar e^{[i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} \frac{\partial}{\partial t} u(p)e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} \quad (2.114)$$

y como la aplicación del operador \hat{p} sobre la onda plana $e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]}$ es en cualquier dirección i

$$\hat{p}_i e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} = p_i e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} \quad (2.115)$$

tenemos que

$$ce^{[i\frac{p \cdot x}{\hbar}]}(\alpha \cdot \hat{p})e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} = c\alpha \cdot p \quad (2.116)$$

Además se cumple que

$$i\hbar e^{[i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} \frac{\partial}{\partial t} u(p)e^{[-i\frac{p \cdot x}{\hbar}]} = i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) = E \quad (2.117)$$

con lo que obtenemos finalmente

$$\left[c\alpha \cdot p + \beta m_e c^2 \right] u(p) = E u(p) \quad (2.118)$$

Reescribiendo en notación matricial

$$\begin{pmatrix} m_e c^2 - E & c\sigma \cdot p \\ c\sigma \cdot p & -m_e c^2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u^L(p) \\ u^S(p) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.119)$$

que nos genera las siguientes relaciones entre las componentes de $u(p)$

$$\begin{aligned} u^L &= \left[\frac{c\sigma \cdot p}{E - m_e c^2} \right] u^S \\ u^S &= \left[\frac{c\sigma \cdot p}{E + m_e c^2} \right] u^L \end{aligned} \quad (2.120)$$

Sustituyendo

$$\begin{aligned} u^S &= \left[\frac{c\sigma \cdot p}{E + m_e c^2} \right] \left[\frac{c\sigma \cdot p}{E - m_e c^2} \right] u^S \\ \left[\frac{c\sigma \cdot p}{E + m_e c^2} \right] \left[\frac{c\sigma \cdot p}{E - m_e c^2} \right] &= 1 \end{aligned} \quad (2.121)$$

y usando la identidad $(\sigma \cdot a)(\sigma \cdot b) = a \cdot b + i\sigma \cdot (a \times b)$ obtenemos que la energía tiene que ser

$$E = \pm \sqrt{c^2 p^2 + m_e^2 c^4} \quad (2.122)$$

que es consistente con la ecuación de Klein-Gordon. Ahora para obtener $u(p)$ consideramos el *ansätze*

$$\begin{aligned} u_1^L &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ u_2^L &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.123)$$

y aplicando las relaciones encontradas entre u^L y u^S usando el producto escalar de las matrices con el vector de los valores propios del momento

$$\sigma \cdot p = \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix} \quad (2.124)$$

llegamos a los espinores $u(p)$

$$\begin{aligned} u_1^{(+)} &= N \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp_z}{E+m_e c^2} \\ \frac{c(p_x+ip_y)}{E+m_e c^2} \end{pmatrix} \\ u_2^{(+)} &= N \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c(p_x-ip_y)}{E+m_e c^2} \\ \frac{-cp_z}{E+m_e c^2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.125)$$

Los cuales tienen un valor de energía positivo. De manera análoga repitiendo los mismos pasos escogiendo u^S llegamos a los espinores

$$\begin{aligned}
 u_1^{(-)} &= N \begin{pmatrix} \frac{cp_z}{E+m_e c^2} \\ \frac{c(p_x+ip_y)}{E+m_e c^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 u_2^{(-)} &= N \begin{pmatrix} \frac{c(p_x-ip_y)}{E+m_e c^2} \\ \frac{-cp_z}{E+m_e c^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.126}$$

estas son las soluciones con energías negativas. La constante de normalización N se obtiene de las condiciones

$$\begin{aligned}
 u_i^{(\pm),\dagger}(p) \cdot u_j^{(\pm)} &= \delta_{i,j} \\
 u_i^{(\pm),\dagger}(p) \cdot u_j^{(\mp)} &= 0
 \end{aligned} \tag{2.127}$$

que para cualquiera de los espinores nos lleva a

$$\begin{aligned}
 u_i^{(\pm),\dagger}(p) \cdot u_i^{(\pm)} &= N^2 \left[1 + \frac{c^2 p^2}{(E \pm m_e c^2)^2} \right] \\
 N^2 &= \frac{E \pm m_e c^2}{2E}
 \end{aligned} \tag{2.128}$$

Donde el signo \pm depende de las soluciones positivas o negativas por lo que lo podemos escribir como un valor absoluto llegando a

$$N = \sqrt{\frac{|E| + m_e c^2}{2|E|}} \tag{2.129}$$

Finalmente tenemos cuatro soluciones con dos distintos eigenvalores. Las soluciones positivas dadas por los vectores $u_i^{(+)}$ y las negativas dadas por $u_i^{(-)}$. Recordando nuestra construcción inicial y tomando las ondas planas con energías positivas y negativas respectivamente llegamos a que la función de onda de una partícula libre es una combinación lineal de las soluciones positivas y negativas de la forma

$$\Psi(r, t) = N \left(\sum_{v=1,2} c_{p,v}^{(+)} u_v^{(+)} e^{\left[i \frac{p \cdot r - |E|t}{\hbar} \right]} - \sum_{v=1,2} c_{p,v}^{(-)} u_v^{(-)} e^{\left[i \frac{p \cdot r + |E|t}{\hbar} \right]} \right) \tag{2.130}$$

con los coeficientes de la expansión $c_{p,v}^{(\pm)}$ determinados por las condiciones iniciales.

De este problema podemos sacar dos conclusiones muy importantes. Primero la energía de una partícula en reposo es $E = m_e c^2$ a diferencia de la expresión para una partícula en el esquema no relativista donde la energía es 0. Esto nos lleva a que las escalas de energía pueden ser alineadas restando la energía en reposo del electrón. Esto se puede hacer fácilmente en la ecuación de Dirac reemplazando la matriz β por $\beta' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\mathbb{1} \end{pmatrix}$. Además tenemos la existencia de estados con energías negativas.

Estos estados fueron interpretados por Dirac como un continuo de estados ocupados. La consecuencia más importante de este postulado es que los estados enlazados son estables y no van a colapsar a energías negativas. Por otra parte si excitamos un electrón desde los estados de energías negativas entonces debe de dejar un agujero que actúe como una partícula con propiedades complementarias a las del electrón, misma masa con la carga contraria.

Esta partícula es el positrón, descubierta en 1933. La existencia de estados positrónicos con energías negativas nos limita en algunos casos al hacer tratamientos pseudorelativistas ya que si nuestro hamiltoniano no está acotado entonces será inestable variacionalmente.

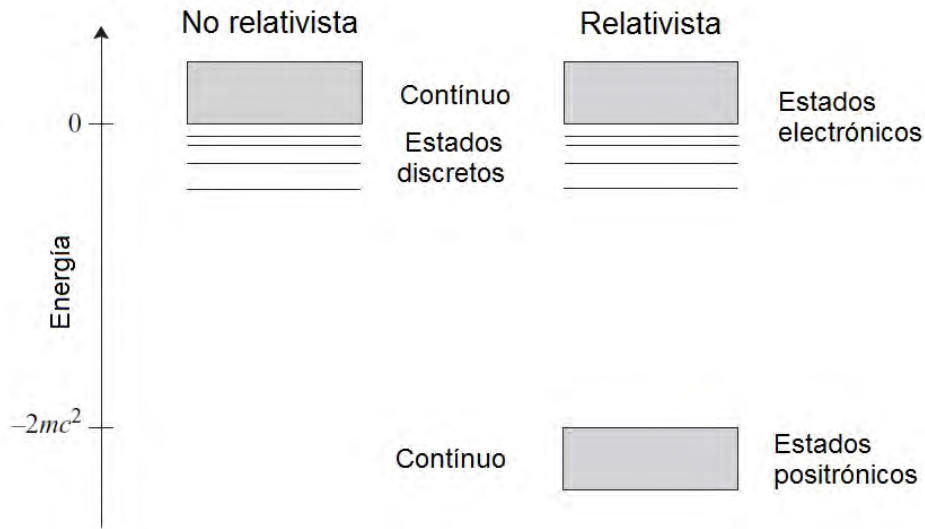


Figura 2.1: Estados asociados a las soluciones relativistas y no relativistas. Tomado de [3].

2.3.3. Límite no relativista: relación entre la ecuación de Dirac y la ecuación de Schrödinger

La ecuación de Dirac independiente del tiempo en la presencia de un potencial eléctrico V toma la forma

$$[c\alpha \cdot p + \beta mc^2 + V]\Psi = E\Psi \quad (2.131)$$

usando el carácter matricial de la ecuación de Dirac llegamos a

$$\begin{aligned} c(\sigma \cdot p)\Psi^S + V\Psi^L &= E\Psi^L \\ c(\sigma \cdot p)\Psi^L + (V - 2m_e c^2)\Psi^S &= E\Psi^S \end{aligned} \quad (2.132)$$

Resolviendo para Ψ^S encontramos

$$\Psi^S = (E + 2m_e c^2 - V)^{-1} c(\sigma \cdot p)\Psi^L \quad (2.133)$$

factorizando $(E + 2m_e c^2 - V)^{-1}$

$$(E + 2m_e c^2 - V)^{-1} = (2m_e c^2)^{-1} \left(1 + \frac{E - V}{2m_e c^2}\right)^{-1} = (2m_e c^2)^{-1} K \quad (2.134)$$

$$K = \left(1 + \frac{E - V}{2m_e c^2}\right)^{-1}$$

convirtiendo Ψ^S en

$$\Psi^S = K \frac{(\sigma \cdot p)}{2m_e c^2} \Psi^L \quad (2.135)$$

Sustituyendo en la primera ecuación de 2.132 tenemos

$$\left[\frac{1}{2m_e}(\sigma \cdot p)K(\sigma \cdot p) + (V - E)\right]\Psi^L = 0 \quad (2.136)$$

En el límite no relativista el factor K tiende a 1 y el primer término se convierte en $(\sigma \cdot p)(\sigma \cdot p) = p \cdot p + i\sigma(p \times p) = p^2$. Esto hace que la ecuación para la componente grande Ψ^L se convierte en

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V\right]\Psi^L = E\Psi^L \quad (2.137)$$

que es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. En el esquema no relativista además la función Ψ^S está dada por

$$\Psi^S = \frac{(\sigma \cdot p)}{2m_e c^2} \Psi^L \quad (2.138)$$

Si consideramos una función de onda hidrogenoide ($\Psi^L \approx e^{-Zr}$) en unidades atómicas con $m_e = 1$

$$\Psi^S = \frac{Z}{2c} \Psi^L \quad (2.139)$$

Para un átomo de hidrógeno la componente Ψ^S representa $\approx 0,4\%$ de la función de onda y $0,001\%$ de la densidad electrónica pero para un electrón 1s en el uranio es un tercio de la función de onda y $\approx 10\%$ de la densidad electrónica [3]. Debido a esto la componente Ψ^S es conocida como la componente pequeña y Ψ^L como la componente grande. Varios métodos aproximados usan este hecho para eliminar la componente pequeña con el fin de reducir el rango del hamiltoniano de orden 4 a orden 2.

2.4. Aproximaciones a la ecuación de Dirac

2.4.1. Ecuación de Pauli y aproximación regular de orden cero

Ya vimos que en el límite no relativista el parámetro K es igual a 1, sin embargo podemos obtener correcciones relativistas al expandir el factor K en series

$$K = \left(1 + \frac{E - V}{2m_e c^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{E - V}{2m_e c^2} + \dots \quad (2.140)$$

Esto es válido sólo si $2m_e c^2 \gg (E - V)$ aunque esto no se cumple cerca del núcleo ya que ahí el potencial V tiende a infinito. La aplicación de esta expansión en series y

asumiendo un potencial de Coulomb para la componente grande Ψ^L genera la ecuación de Pauli

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{Zs \cdot l}{2m^2c^2r^3} + \frac{Z\pi\delta(r)}{2m^2c^2} \right] \Psi^L = E\Psi^L \quad (2.141)$$

Los primeros dos términos corresponden al hamiltoniano no relativista, el término con p^4 es la corrección masa-velocidad que surge de la dependencia de la masa del electrón con la velocidad. El siguiente término con $s \cdot l$ es el término espín-órbita que describe la interacción del espín con el campo magnético generado por el movimiento electrónico. Por último el término con la función $\delta(r)$ es la corrección de Darwin, esta puede ser interpretada como un electrón realizando una oscilación de alta frecuencia alrededor de su posición promedio, también llamado *Zitterbewegung* que no tiene ningún análogo clásico.

En su conjunto los términos masa-velocidad y de Darwin se les conoce como efectos escalares. Por otra parte el término espín-órbita es un efecto no escalar ya que acopla distintos estados electrónicos, lo cual permite transiciones *prohibidas* en mecánica cuántica no relativista. Un problema de este operador es que la parte de masa-velocidad no está acotada por abajo por lo que un cálculo variacional llevaría a energías infinitamente negativas [34]. Este tipo de hamiltoniano debe de usarse sólo en teoría de perturbaciones a primer orden.

Esta definición de K produce potencias de p/mc y diverge al estar cerca del núcleo por lo que sólo se puede usar como una corrección a primer orden. Una alternativa es definir una K' tal que cumpla

$$\begin{aligned} (E + 2m_e c^2 - V)^{-1} &= (2m_e c^2 - V)^{-1} \left(1 + \frac{E}{2m_e c^2 - V} \right)^{-1} = (2m_e c^2 - V)^{-1} K' \\ K' &= \left(1 + \frac{E}{2m_e c^2 - V} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.142)$$

Con esto el factor $\frac{E}{2m_e c^2 - V}$ es siempre mucho menor que 1 y K' se puede expandir en potencias de $\frac{E}{2m_e c^2 - V}$. Si nos quedamos solamente con el término a orden cero ($K' = 1$) obtenemos la ecuación del método de aproximación regular a orden cero (ZORA).

$$\left[\frac{c^2 p^2}{2m_e c^2 - V} + \frac{2c^2}{(2m_e c^2 - V)^2} - \frac{Zs \cdot l}{r^3} + V \right] \Psi^L = E\Psi^L \quad (2.143)$$

Si usamos expansiones de K' a orden n entonces generaremos las ecuaciones para la aproximación regular a orden n , n ORA. La desventaja de estos métodos es que no son invariantes ante transformaciones de Lorentz.

2.4.2. Transformación de Douglas-Kroll-Hess

Como vimos la ecuación de Pauli sólo puede ser utilizada en teoría de perturbaciones a primer orden por lo que es de interés obtener operadores que puedan ser implementados en un método variacional. Una de las formas más utilizadas es la eliminación de la componente pequeña de la función de onda para trabajar con espinores en dimensión 2 en lugar de dimensión 4. El punto es encontrar una transformación

unitaria U que haga que el hamiltoniano de Dirac quede como un bloque diagonal con la forma

$$h_{diag} = UhU^\dagger = \begin{pmatrix} h_+ & 0 \\ 0 & h_- \end{pmatrix} \quad (2.144)$$

tal que U tiene que cumplir $UU^\dagger = 1$. De manera similar al hamiltoniano el espinor Ψ se transforma como

$$\psi = U\Psi = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} \quad (2.145)$$

donde $\psi^S = 0$ para las soluciones electrónicas y $\psi^L = 0$ para las positrónicas. Esta transformación unitaria reproduce el espectro entero del operador de Dirac mediante los operadores efectivos h_+ y h_- pero sin acoplamiento de estos estados. A pesar de que los espinores son alterados al usar una transformación unitaria se preserva la norma.

Con esto podemos obtener las soluciones electrónicas del hamiltoniano de Dirac de manera variacional usando el operador h_+ , que ya no tiene un espectro infinito de energías negativas que podrían afectar la estabilidad variacional. En general a este tipo de transformaciones se les conoce como transformaciones de Foldy-Wouthuysen [34].

El esquema usado por Douglas y Kroll en 1974 [35] consiste en una secuencia de transformaciones unitarias

$$U = \dots U_4 U_3 U_2 U_1 U_0 = \prod_{i=0}^{\infty} U_i \quad (2.146)$$

siendo que cada una de estas transformaciones se relacionan de tal forma que el término impar de menor orden en el parámetro de expansión en el hamiltoniano sea eliminado a cada paso, este parámetro de expansión es el potencial escalar V . El hamiltoniano es desacoplado completamente siempre y cuando se use una expansión infinita de estas transformaciones unitarias sin introducir ninguna aproximación.

Claramente esto no es posible computacionalmente y se suele acotar la transformación unitaria a un cierto orden. Este método fue redescubierto e implementado a sistemas moleculares por Hess [36] y fue utilizado a segundo orden teniendo una gran utilidad en química cuántica relativista. No fue sino hasta el año 2000 que se formuló el hamiltoniano a tercer orden por Nakajima y Hirao [37] ampliando el uso del mismo y el desarrollo de términos de mayor orden [38]. Este método debido a su amplio uso se encuentra disponible en varios programas de química cuántica.

En la expansión de Douglas-Kroll-Hess (DKH) el hamiltoniano diagonal se expresa como una serie de términos pares con un orden bien definido en el potencial externo, V

$$h_{DKH\infty} = \sum_{k=0}^{\infty} \epsilon_k = \sum_{k=0}^{\infty} \begin{pmatrix} \epsilon_{k+} & 0 \\ 0 & \epsilon_{k-} \end{pmatrix} \quad (2.147)$$

donde el subíndice k indica el orden en el potencial externo en dicho término. Además estos términos pueden ser separados en la parte libre de espín (sf), que incluye las correcciones de masa-velocidad y de Darwin y la parte dependiente del espín (sd) donde se encuentran los términos de acoplamiento espín-órbita.

$$\epsilon_k = \begin{pmatrix} \epsilon_{k+} & 0 \\ 0 & \epsilon_{k-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{k+}^{sf} + \epsilon_{k+}^{sd} & 0 \\ 0 & \epsilon_{k-}^{sf} + \epsilon_{k-}^{sd} \end{pmatrix} \quad (2.148)$$

La forma específica de estos operadores no se tratarán en este trabajo pero se pueden encontrar para distintos órdenes en varios libros de química cuántica relativista [32,34]. La principal ventaja de este método es que puede ser utilizado en un procedimiento variacional solamente añadiendo las integrales pertinentes por calcular a cada paso sin incrementar de manera significativa el costo computacional.

2.5. Efectos relativistas en química

En química la relatividad introduce efectos importantes para la descripción de sistemas moleculares. Estas diferencias con respecto al esquema no relativista se pueden describir como

- Diferencias dinámicas debidas a que la masa del electrón tiene una dependencia con la velocidad. Esto evita que los electrones del *core* en átomos pesados tengan velocidades mayores a la velocidad de la luz. Además cambia el tamaño de los orbitales contrayendo los orbitales s y p y expandiendo los d y f.
- Introducción de nuevas interacciones magnéticas en el hamiltoniano debido al espín del electrón. Esto permite transiciones electrónicas prohibidas en el esquema no relativista debido al acoplamiento entre estados de distintas multiplicidades por efectos espín-órbita o espín-espín.
- Acoplamiento entre estados electrónicos y positrónicos. La presencia de energías negativas introduce una componente *pequeña* en la función de onda electrónica. Esto genera un cambio en la forma de los orbitales; en un esquema completamente relativista los orbitales no tienen nodos.
- Cambios en el operador del potencial debido a que la velocidad de la luz debe de ser constante en cualquier marco de referencia.

Estructuralmente estos efectos se manifiestan en distancias de enlace más pequeñas debido a la contracción de los orbitales s. En general estos efectos tienen mayor impacto al aumentar el número atómico. Sin embargo, son importantes incluso para compuestos como el H_2O donde la diferencia de la energía total con respecto al esquema no relativista es de 0.055au (145 kJ/mol) [3]. Un ejemplo en el que se muestra de manera evidente la importancia de tomar en cuenta los efectos relativistas es la estructura electrónica del oro, en donde los efectos relativistas permiten una transición al nivel 6s dándole el color amarillo que conocemos [6], el oro no relativista no tendría este color. Por otra parte la reactividad se ve fundamentalmente afectada por el cambio en la estructura electrónica, esto se observa principalmente en catálisis con metales de transición.

El cambio en la estructura electrónica altera la reactividad química, sus efectos se observan con mayor frecuencia en la química de los metales de transición. Es necesaria la descripción de efectos relativistas para poder tener un panorama claro de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos. Por otra parte la presencia del acoplamiento espín-órbita y del acoplamiento espín-espín describe fenómenos como la fosforescencia y el cambio de las propiedades magnéticas de materiales debido a transiciones entre estados de distinta multiplicidad de espín.

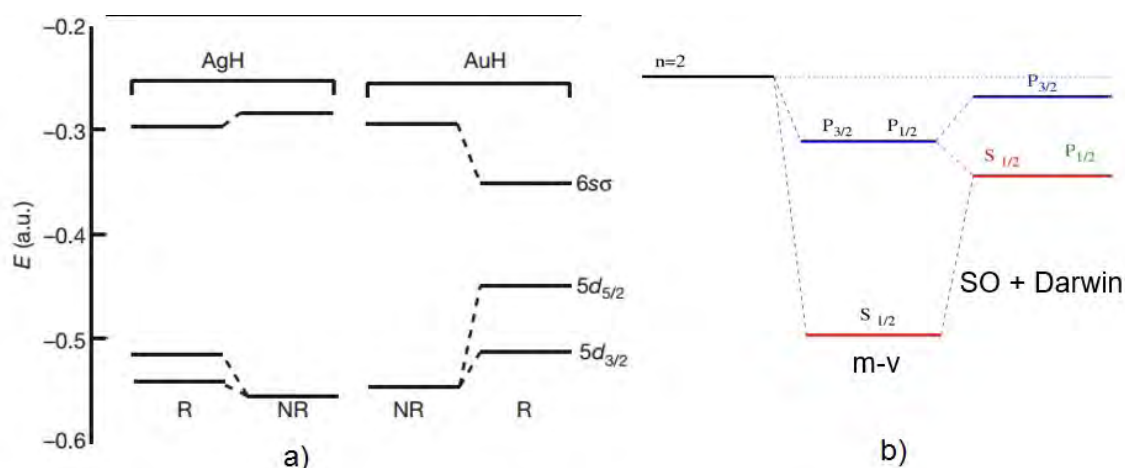


Figura 2.2: a) Estructura electrónica de AgH y AuH [6]. Se nota la diferencia debido al número atómico lo cual explica la diferencia de color entre el oro y la plata. b) Efectos relativistas en la energía de los orbitales s y p.

Estos efectos de todas formas usualmente no son considerados para elementos de las dos primeras filas de la tabla periódica ya que la contribución a la energía es relativamente pequeña. Además las geometrías prácticamente no se ven afectadas, por ejemplo, la distancia de enlace en el HSe sólo disminuye en 0.0026 \AA . En general para elementos de las primeras filas de la tabla periódica los efectos debidos a la correlación electrónica o los errores de la base suelen ser más importantes.

La principal complicación al querer estudiar sistemas en un esquema relativista es el uso de la función de onda de cuatro componentes. Como ya dijimos hay varias aproximaciones que eliminan o reducen el acoplamiento con la componente pequeña de la función de onda pasando de un espinor de 4 a uno de 2 componentes. Otra complicación que nos encontramos es que en varios casos las funciones de onda no pueden ser descritas por un sólo determinante debido al acoplamiento espín-órbita por lo que necesitamos de métodos multireferenciales.

Capítulo 3

Teoría de funcionales de la densidad

Históricamente los métodos empleados en química cuántica utilizan como cantidad central a la función de onda Ψ . La motivación de esto es que con esta podemos obtener toda la información de un sistema. Un ejemplo de este enfoque es el método de Hartree-Fock sin embargo este falla en la descripción de la correlación electrónica. Existen distintos tipos de correlación electrónica. La correlación de Pauli o intercambio que es consecuencia del principio de exclusión, la correlación estática se refiere a la interacción entre estados degenerados ya que la función de onda en estos puntos no puede ser descrita por un sólo determinante y la correlación dinámica que describe la dinámica electrónica considerando la repulsión instantánea entre los electrones [39]. Hartree-Fock describe únicamente la correlación de Pauli.

Varias teorías basadas en el esquema de Hartree-Fock han intentado incorporar la correlación electrónica pero el hecho de utilizar una función de onda con $4N$ variables (tres espaciales y una de espín por cada electrón) complica el estudio de sistemas de interés en química y en ciencias de materiales. El uso de una cantidad más simple que la función de onda es deseable para simplificar el cálculo de las propiedades electrónicas. Dicha cantidad es la densidad electrónica $\rho(r)$ que sólo depende de las coordenadas espaciales ($r = x, y, z$).

Para justificar el uso de este observable basta con notar que el operador hamiltoniano para un sistema molecular \hat{H} está definido unívocamente por el número de electrones N , las posiciones atómicas R_A y las cargas atómicas Z_A . La densidad electrónica se relaciona a estas variables como sigue [40]:

1. La densidad electrónica integra a el número de electrones.

$$\int \rho(r) dr = N \quad (3.1)$$

2. $\rho(r)$ tiene un máximo solo en las posiciones atómicas R_A .
3. La densidad en la posición del núcleo posee información de la carga del núcleo.

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \rho(r) = 0 \quad (3.2)$$

Con esto podemos justificar el uso de la densidad electrónica para especificar el hamiltoniano y al menos parecería (y es, como se mostrará a continuación) plausible que

sea suficiente para la descripción completa de las propiedades moleculares.

Históricamente el uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda se remonta al modelo de Thomas y Fermi. Ellos en 1927 y de manera independiente llegaron a una expresión para la energía que depende de la densidad electrónica partiendo del gas de electrones. Sin embargo el éxito del modelo de Thomas-Fermi no está en la química cuántica sino en el estudio de sólidos cristalinos ya que en varios de estos los electrones se encuentran distribuidos de manera uniforme en la celda unitaria. Por esto no vamos a profundizar en el tema ya que en este caso es únicamente de interés histórico como una versión temprana de la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

La teoría de DFT como la conocemos actualmente surge en 1964 con los teoremas de Hohenberg y Kohn. DFT hizo posible la realización de cálculos rápidos de estructura electrónica en sistemas polielectrónicos mediante la representación del potencial como un funcional de la densidad electrónica. Esto tuvo gran éxito en los 90's ya que previamente los cálculos de química cuántica estaban restringidos debido al gran tiempo de cálculo. Es una teoría que se mantiene vigente ya que en 2014, fue usada en más del 80 % de los artículos de química cuántica [41] debido a que, aunque tiene ciertas deficiencias, nos permite incluir la energía de correlación a un menor costo computacional que los métodos post-HF.

3.1. Teoremas de Hohenberg-Khon

El primer teorema de Hohenberg y Kohn muestra que la densidad electrónica determina de manera única al hamiltoniano y con este todas las propiedades del sistema. El enunciado es como sigue [42]

El potencial externo $V(r)$ es (salvo una constante) un funcional único de la densidad electrónica $\rho(r)$; ya que el $V(r)$ fija el hamiltoniano \hat{H} vemos que el estado basal es un funcional único de $\rho(r)$.

La prueba de este y el segundo teorema se harán tomando en cuenta estados no degenerados pero se puede extender al caso con degeneración [40, 43]. El primer teorema de Hohenberg y Kohn puede ser representado por un diagrama como el de la figura 3.1.

El mapeo A de la figura 3.1 establece que hay una relación única entre cada potencial externo y la función del estado basal asociada mientras que el mapeo B indica que hay una relación única entre la función del estado basal y la densidad electrónica del estado basal. La prueba del primer teorema de Hohenberg y Kohn se basa en comprobar que estas dos relaciones son ciertas y se realiza por reducción al absurdo.

Para el mapeo A tenemos que comprobar que para un potencial externo V sólo existe una función $|\Psi_0\rangle$ en el dominio del espacio de las funciones de onda. Esta condición se cumple inmediatamente ya que estamos en el caso no degenerado. Por otra parte se debe de cumplir que no exista una función $|\Psi_0\rangle$ que sea de manera simultánea el estado basal para dos diferentes potenciales V y V' que difieren más allá de una constante ($V' = V + f(r)$). Supongamos una función $|\Psi_0\rangle$ tal que sea el estado

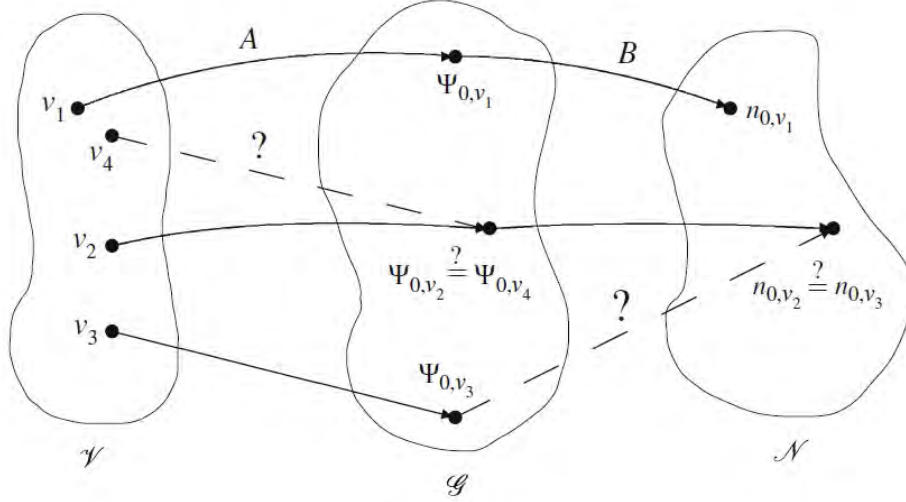


Figura 3.1: Relaciones entre los potenciales externos v_i , los estados basales asociados Ψ_{0,v_i} y las densidades del estado basal n_{0,v_i} [43].

basal para dos potenciales V y V' satisfaciendo la ecuación de Schrödinger

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Psi_0\rangle &= [\hat{T} + \hat{V}]|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \\ \hat{H}'|\Psi_0\rangle &= [\hat{T} + \hat{V}']|\Psi_0\rangle = E'_0|\Psi_0\rangle\end{aligned}\quad (3.3)$$

Restando estas ecuaciones llegamos a

$$[\hat{V} - \hat{V}']|\Psi_0\rangle = [E_0 - E'_0]|\Psi_0\rangle\quad (3.4)$$

Ya que el lado derecho de la ecuación es una constante y el lado izquierdo necesariamente es una función debido a la definición del potencial externo V' entonces no se cumple la igualdad y llegamos a un absurdo.

Por otra parte para el mapeo B asumamos que la densidad ρ es obtenida de dos diferentes estados $|\Psi_0\rangle$ y $|\Psi'_0\rangle$. Como ya mostramos el mapeo A es único y por lo tanto el hamiltoniano está definido. Además hay que tomar en cuenta que las funciones $|\Psi_0\rangle$ no son degeneradas por lo que el principio variacional toma la forma

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle\quad (3.5)$$

El lado derecho de la desigualdad puede ser evaluado sumando y restando el potencial externo V' correspondiente a $|\Psi'_0\rangle$

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi'_0 \rangle\quad (3.6)$$

tomando en cuenta el carácter multiplicativo de los potenciales y asumiendo que los dos estados generan la misma densidad

$$E_0 < E'_0 + \int d^3r \rho_0(r) [v(r) - v'(r)]\quad (3.7)$$

que igual se puede aplicar intercambiando las cantidades con una prima

$$E'_0 < E_0 + \int d^3r \rho_0(r) [v'(r) - v(r)]\quad (3.8)$$

La suma de estas últimas dos ecuaciones nos lleva a una contradicción.

$$\begin{aligned} E_0 + E'_0 &< E'_0 + E_0 \\ 0 &< 0 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Con esto concluimos que el mapeo B también es único validando el primer teorema de Hohenberg-Kohn. Un corolario importante de este mapeo B es que cualquier observable del estado basal es un funcional de la densidad. Ya que existe un funcional $|\Psi[\rho]\rangle$ y la función de onda contiene toda la información del sistema entonces, la densidad electrónica contendrá la misma información. Este corolario nos lleva a que el funcional de la densidad más importante, el de la energía, es

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle = F[\rho] + \int d^3r v_{ext}(r)\rho(r) \tag{3.10}$$

en donde la integral depende del sistema en específico y el funcional $F[\rho]$ es considerado como el funcional universal para N partículas en donde se incluye la energía cinética y la interacción entre dichas partículas.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que existe un principio de mínima energía para el funcional $E[\rho]$: para la densidad electrónica del estado basal correspondiente a un cierto potencial externo uno tiene para cualquier densidad distinta

$$E[\rho_0] < E[\rho'_0] \iff E_0 = \min E[\rho] \tag{3.11}$$

Esto es una consecuencia directa del mapeo entre la densidad del estado basal y la función de onda del mismo estado y del principio variacional. Es importante notar que, debido a que sólo son elegibles las densidades electrónicas que cumplen con el mapeo establecido en el primer teorema, si no tenemos una densidad electrónica que pueda asociarse a un potencial externo entonces no es elegible para el procedimiento variacional. Esto se le conoce como el problema de V -representabilidad de las densidades electrónicas [40].

Esencialmente esta restricción nos dice que no todas las densidades electrónicas son elegibles en el contexto de los teoremas de Hohenberg y Kohn. Sólo debemos considerar aquellas que están asociadas a una función de onda antisimétrica y a un operador hamiltoniano con un cierto potencial externo. Esto se convierte en una dificultad ya que no se conocen las condiciones que debe de cumplir una densidad electrónica para ser V -representable. Una alternativa es el uso de densidades N -representables que surgen de una función de onda antisimétrica sin la conexión explícita a un potencial externo, esta condición es mucho más accesible ya que casi todos los métodos DFT usan una densidad de prueba inicial relacionada a una función de onda.

3.2. Método de Kohn y Sham

Los teoremas de Hohenberg-Kohn se han establecido como los teoremas fundamentales de la química cuántica basada en la densidad electrónica. Sin embargo, no son suficientes para el cálculo de la estructura electrónica.

En 1965 Kohn y Sham desarrollaron un método para este fin. El método de Kohn-Sham es un enfoque variacional usando la interacción electrón-electrón del funcional de la densidad para generar la menor energía y los orbitales moleculares correspondientes junto a sus energías. La característica más importante de este método es que usa como referencia un sistema de N electrones no interactuantes para el funcional de la energía cinética similar al método de Hartree-Fock. La expresión usada para la energía cinética es

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (3.12)$$

Esta energía cinética de referencia no es igual a la verdadera energía cinética del sistema $T[\rho]$. Kohn y Sham tomaron esto en cuenta usando la siguiente definición del funcional $F[\rho]$

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.13)$$

donde $J[\rho(r)]$ es la interacción coulombica, que contiene una contribución por autointeracción que no tiene sentido físico y E_{XC} es la energía de intercambio y correlación

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{nc}[\rho] \quad (3.14)$$

La parte residual de la energía cinética $T_c[\rho]$ que no está incluida en T_S se suma a las contribuciones electrostáticas sin análogo clásico $E_{nc}[\rho]$. La energía de intercambio y correlación en DFT es el funcional que contiene todo lo que no sabemos como manejar de manera exacta. E_{XC} contiene la corrección autointeracción y los efectos de intercambio y correlación, que son contribuciones a la energía potencial del sistema. Además tiene una parte correspondiente a la energía cinética del sistema.

El funcional de la energía tendría una forma explícita de no ser por la parte de intercambio y correlación. Además hay que notar que el funcional de la energía cinética en la forma que está escrito no parece tener una relación directa con la densidad electrónica, en su lugar aparecen unos orbitales similares a los usados en el método de Hartree-Fock. Dichos orbitales φ son los orbitales de Kohn-Sham.

Estos orbitales satisfacen que la suma debe de generar la densidad electrónica

$$\rho = \sum_i \rho_i = 2 \sum_i |\varphi_i|^2 \quad (3.15)$$

y cumplen con las ecuaciones

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}\right)\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (3.16)$$

donde el potencial efectivo se define como $V_{ef} = V_{XC} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$, donde se incluye la interacción coulombica electrón-electrón, electrón-núcleo y el potencial de intercambio y correlación que es la derivada de E_{XC} con respecto de la densidad. ϵ_i es la energía del orbital i . Los operadores entre paréntesis son el equivalente al operador de Fock en DFT

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (3.17)$$

Esta ecuación se puede transformar en una ecuación matricial basada en el método de Roothan. Las ecuaciones de Kohn-Sham-Roothan se escribe como sigue

$$FC_i = \epsilon_i SC_i \quad (3.18)$$

donde la matriz C_i es la matriz de coeficientes de los orbitales moleculares, la matriz S representa el traslape de los orbitales de Kohn-Sham, la matriz ϵ_i es una matriz diagonal con las energías orbitales y F es la matriz cuyos elementos son

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s=1}^n D_{rs} \langle pr|qs \rangle + (V_{XC})_{pq} \quad (3.19)$$

tal que D_{rs} es la matriz de densidad y $\langle pr|qs \rangle$ son las integrales coulómbicas y $(V_{XC})_{pq}$ es

$$(V_{XC})_{pq} = \int d^3r \varphi_p^*(r) V_{xc} \varphi_q(r) \quad (3.20)$$

De manera similar al método de Hartree-Fock, el método de Kohn-Sham se resuelve por medio de un método de campo autoconsistente (SCF) para resolver esta última ecuación de la siguiente forma

1. Tomar la información del sistema molecular (coordenadas nucleares, cargas y número de electrones) y los orbitales moleculares de referencia iniciales.
2. Calcular los operadores bielectrónicos de la matriz de Fock
3. Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham-Roothan.
4. Calcular la energía de intercambio y correlación usando los orbitales dados y luego la energía electrónica total
5. Comparar los orbitales y la energía total con los anteriores y luego tomarlos como la solución si la diferencia es menor a un valor predeterminado. Si no lo es regresar al paso 2.

La principal diferencia entre el método SCF de Kohn-Sham y el de Hartree-Fock es que la energía de correlación es calculada de manera separada ya que en DFT la energía total no es representada por las energías orbitales sino por los orbitales de Kohn-Sham. Como el método de Kohn-Sham usa un funcional aproximado de intercambio y correlación el valor esperado del potencial V_{XC} no es igual a la energía exacta E_{XC} .

3.3. Intercambio y correlación. Ventajas y desventajas de DFT

El funcional de intercambio y correlación E_{XC} contiene la parte no clásica de la interacción electrón-electrón junto con la corrección por la autointeracción y la parte restante de la energía cinética no tratada por el sistema de referencia no interactuante. Por desgracia la forma de dicho funcional es desconocida y por lo tanto tenemos que recurrir a distintas aproximaciones para estimar su contribución a la energía.

El método de Hartree-Fock sirve como antecedente de todos los métodos de estructura electrónica, ya sea que usen una función de onda o la densidad electrónica. Este método trata las repulsiones electrónicas como un campo promedio de uno de los electrones con los otros $N - 1$ electrones restantes además de que usa una función de onda con forma de un determinante de Slater. Un resultado importante de este método es la introducción de la energía de intercambio que surge como consecuencia de la antisimetría de la función de onda [44], es decir es consecuencia del principio de exclusión. A diferencia de la interacción coulombica, el potencial de intercambio es un potencial no local ya que no está definido de manera única en un punto del espacio. Este operador en la teoría de Hartree-Fock está definido por su acción sobre un espín-orbital como

$$K_b(1)\phi_a(1) = \left[\int dx_2 \phi_b^*(2) r_{12}^{-1} \phi_a(2) \right] \phi_b(1) \quad (3.21)$$

que, en comparación con el operador coulombico,

$$J_b(1)\phi_a(1) = \left[\int dx_2 \phi_b^*(2) r_{12}^{-1} \phi_b(2) \right] \phi_a(1) \quad (3.22)$$

solamente intercambia las posiciones del electrón 1 con el electrón 2 a la derecha del operador r_{12}^{-1} . A pesar de que tenemos esta forma del operador de intercambio en HF, en DFT no hay una expresión exacta para esta interacción [43]. Por otra parte el método de HF sirvió como referencia para definir la correlación electrónica que es simplemente la diferencia de energía entre la energía exacta y la energía de Hartree-Fock

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} \quad (3.23)$$

La correlación electrónica se puede explicar mediante matrices reducidas de densidad. La matriz reducida de densidad de primer orden $P(r'_1, r_1)$ está definida por

$$P(r'_1, r_1) = N \int d^3r_2 \dots d^3r_N \psi(r'_1, r_2, \dots, r_N) \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.24)$$

con $\int P(r'_1, r_1) d^3r_1$ es la probabilidad de encontrar a un electrón en un elemento de volumen d^3r_1 . De manera similar la matriz reducida de densidad de segundo orden se define como

$$\Pi(r'_1, r'_2 : r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r_3 \dots d^3r_N \psi(r'_1, r'_2, \dots, r_N) \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.25)$$

y $\int \Pi(r'_1, r'_2 : r_1, r_2) d^3r_1 d^3r_2$ corresponde a la probabilidad de encontrar un electrón en d^3r_1 con otro en d^3r_2 simultáneamente [45]. Además la matriz de densidad de segundo orden tiende a cero cuando la distancia entre los electrones tiende a cero. Como el hamiltoniano contiene términos r_{ij}^{-1} a $r_{ij} = 0$ la función de onda debe aniquilarse $\Pi(r_1, r_1 : r_1, r_1) = 0$ generando un agujero en la función de onda llamado agujero de Coulomb.

De manera general decimos que existe correlación electrónica cuando la probabilidad de encontrar dos electrones en diferentes elementos de volumen es distinta al producto de las probabilidades individuales. Dicho con matrices de densidad reducidas

$$\int \Pi(r_1, r_2 : r_1, r_2) d^3r_1 d^3r_2 \neq \int P(r_1, r_1) d^3r_1 \int P(r_2, r_2) d^3r_2 \quad (3.26)$$

Esto indica que el movimiento electrónico no es independiente y por lo tanto existe correlación. Podemos describir la correlación electrónica como dinámica y estática. La correlación estática o no dinámica es resultado de la presencia de estados casi degenerados provocando que las funciones de onda no puedan ser descritas por un sólo determinante de Slater. Por otra parte la correlación dinámica es la que provoca que la energía electrónica disminuya mediante la reducción de interacciones coulómbicas pues los electrones con espines antiparalelos se alejan por los agujeros coulómbicos en la función de onda.

En DFT debemos tratar estas contribuciones de manera aproximada ya que no tenemos la forma exacta del funcional. A pesar de que el método de Kohn-Sham es exacto para el hipotético funcional exacto E_{XC} no podemos decir qué tan confiable es sin considerar el funcional utilizado. Existen varios funcionales basados en distintos principios físicos y son clasificados según sus características [41].

- *Aproximación de densidad local (LDA)*: Funcionales que únicamente incluyen a la densidad electrónica (ρ)
- *Aproximación de gradiente generalizado (GGA)*: Corrigen los funcionales LDA con el gradiente de la densidad ($\nabla\rho$)
- *Funcionales Meta-GGA*: Añaden la densidad de energía cinética (τ). Esta cantidad está relacionada con el laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$)
- *Funcionales híbridos*: Mezclan alguno de los métodos anteriores con un porcentaje de la integral de intercambio Hartree-Fock.
- *Funcionales semiempíricos*: Son desarrollados para reproducir propiedades mediante parámetros semiempíricos. Surgen como correcciones a otros funcionales para poder describir adecuadamente las propiedades de un sistema. Su limitación se encuentra en la falta de generalidad de los parámetros utilizados. Son buenos para los sistemas para los que fueron diseñados.

El uso de DFT se ha popularizado en gran medida debido a que nos permite realizar cálculos de propiedades moleculares mucho más rápido que con métodos post-HF. La calidad del resultado obtenido de un cálculo de estructura electrónica con DFT está supeditada principalmente a la forma del funcional y, en menor medida, a la base utilizada. Los resultados obtenidos con distintos funcionales no son iguales y, por lo tanto, no son comparables.

Esto implica que para establecer una metodología adecuada usando DFT requerimos validar el método que vamos a utilizar mediante cálculos tipo *benchmark* para verificar que el funcional utilizado reproduce los resultados experimentales satisfactoriamente. Algunos ejemplos son el cálculo de energías de cohesión, energías de ionización o energía libre de reacción para reacciones ampliamente estudiadas. Por fortuna existen varios artículos dedicados a la validación de metodologías DFT en distintos sistemas por lo que no siempre es necesario realizar la validación personalmente.

Incluso con el gran éxito que ha tenido el uso de DFT en química cuántica se tienen problemas en la descripción de algunos sistemas; no podemos olvidar que a falta de

un funcional universal siempre hará falta mejorar los funcionales existentes para que sean más completos y no estén acotados a un sólo tipo de sistemas moleculares. La búsqueda de dicho funcional universal es el equivalente al santo grial para la teoría de DFT. De cualquier forma al utilizar DFT estamos utilizando una especie de caja negra en la que no se puede estar seguro del resultado incluso cuando se reproducen resultados experimentales y se conoce la forma del funcional utilizado. Esto siempre producirá cierta incertidumbre a menos de que nos convenzamos de que el funcional que usamos genera los mismos resultados que el experimento y nos olvidemos de la discusión teórica del funcional de intercambio y correlación.

Capítulo 4

Acoplamiento espín-órbita

El acoplamiento espín-órbita surge de la interacción del momento magnético intrínseco del electrón con su momento angular [4, 46, 47]. Los acoplamientos espín-órbita (SOC) y espín-espín (SSC) son los responsables del desdoblamiento de estructura fina. En este fenómeno los subniveles de un multiplete de espín se separan energéticamente [48]. El SOC es un efecto relativista y en consecuencia su impacto en las propiedades moleculares aumenta con la carga nuclear (al menos en su parte monoeléctrica). Contrario a esto el SSC no depende de la carga nuclear y tiende a ignorarse ya que la magnitud del SOC es mucho mayor. El SOC contiene una parte bielectrónica que no depende de la carga nuclear, por lo tanto inclusive para átomos ligeros, es necesaria la inclusión de la interacción espín-órbita para una descripción cuantitativa.

El estudio del SOC se vuelve especialmente importante en la descripción del espectro electrónico y en las transiciones electrónicas entre estados de distinta multiplicidad. El operador espín-órbita acopla estados con distinto momento angular de espín generando nuevas reglas de selección, con esto se dan transiciones que estarían prohibidas en el esquema no relativista. Este efecto relativista aparece de manera natural en la teoría de Dirac pero la evaluación de la ecuación de Dirac es complicada y suele requerir de aproximaciones. Estas aproximaciones se basan en transformaciones de Foldy-Wouthuysen o transformaciones al estilo de Douglas-Kroll-Hess (DKH) para simplificar la ecuación de Dirac.

El uso de hamiltonianos pseudorelativistas se remonta al estudio de la interacción espín-espín por Heisenberg, Pauli, Gaunt, entre otros. Esencialmente este tipo de hamiltonianos añaden los efectos relativistas a la energía potencial y se basan en la interacción de Breit. Estos hamiltonianos al ser producidos por una transformación de Foldy-Wouthuysen solo pueden ser usados en teoría de perturbaciones a primer orden. La manera más popular de incluir efectos relativistas no escalares en cálculos moleculares, como el acoplamiento espín-órbita, es usando el operador hamiltoniano de Breit-Pauli. Su conveniencia radica en que puede ser añadido por perturbaciones a la función de onda no relativista o a una función de onda que incluya los efectos relativistas escalares.

4.1. Operador de Breit-Pauli

El hamiltoniano de Dirac deja de ser invariante ante transformaciones de Lorentz cuando incluimos un potencial coulombico electrón-electrón. Esta interacción coulombica puede ser corregida a condiciones relativistas obteniendo la forma

$$V_{12}^{Breit} = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{2r_{12}} \left[\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \frac{(\alpha_1 \cdot r_{12})(\alpha_1 \cdot r_{12})}{r_{12}^2} \right] \quad (4.1)$$

Donde los términos adicionales son la interacción de Gaunt. Con esto obtenemos la ecuación de Breit

$$\left(H_D + \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{e^2}{2r_{ij}} \left[\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \frac{(\alpha_1 \cdot r_{12})(\alpha_1 \cdot r_{12})}{r_{12}^2} \right] \right) \psi = E\psi \quad (4.2)$$

$$H_B = H_D + \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{e^2}{2r_{ij}} \left[\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \frac{(\alpha_1 \cdot r_{12})(\alpha_1 \cdot r_{12})}{r_{12}^2} \right]$$

Esta ecuación es una ecuación aproximada ya que el potencial de Coulomb no es estrictamente un invariante de Lorentz. El hamiltoniano de Breit-Pauli se obtiene mediante la transformación de Foldy-Wouthuysen para desacoplar la componente grande de la función de onda. Este es un procedimiento similar al de la transformación DKH. Definimos una transformación unitaria U de la forma

$$U = e^{-iS} \quad (4.3)$$

$$U^\dagger U = e^{iS} e^{-iS} = 1$$

Donde S tiene la forma

$$S = -i\beta \frac{\alpha \cdot p}{2m_e c} = -\frac{i}{2m_e c^2} \beta O \quad (4.4)$$

$$O = c\alpha \cdot p$$

Con esto la transformación de la ecuación de Breit se define como

$$H' = U^\dagger H_B U = e^{iS} H e^{-iS} \quad (4.5)$$

Que usando la fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff (BCH)¹ nos lleva a

$$H' = H + i[S, H] + \frac{i^2}{2}[S, [S, H]] + \frac{i^3}{3!}[S, [S, [S, H]]] + \dots \quad (4.6)$$

Expandiendo los conmutadores hasta un orden de $(mc^2)^{-3}$ encontramos que

$$i[S, H] = -O + \frac{\beta O^2}{mc^2} + \frac{\beta}{2mc^2} [O, V]$$

$$\frac{i^2}{2}[S, [S, H]] = -\frac{1}{2mc^2} \beta O^2 - \frac{1}{2m^2 c^4} O^3 - \frac{1}{8m^2 c^4} [O, [O, V]] \quad (4.7)$$

$$\frac{i^3}{3!}[S, [S, [S, H]]] = -\frac{1}{6m^2 c^4} O^3 - \frac{1}{6m^2 c^4} \beta O^4 - \frac{1}{48m^3 c^6} \beta [O, [O, [O, V]]]$$

$$\frac{i^4}{4!}[S, [S, [S, [S, H]]]] \approx \frac{1}{24m^3 c^6} \beta O^4$$

¹El teorema BCH se refiere a la expansión de la transformación unitaria con forma exponencial de un operador en término de los conmutadores. Toma la forma general:
 $e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2!}[A, [A, B]] + \frac{1}{3!}[A, [A, [A, B]]] + \dots$

Sustituyendo en H' llegamos a

$$H' = \beta mc^2 + \frac{\beta O^2}{2mc^2} - \frac{\beta O^4}{8m^3c^6} + V - \frac{[O, [O, V]]}{8m^2c^4} + \frac{\beta[O, V]}{2mc^2} - \frac{O^3}{3m^2c^4} - \frac{\beta[O, [O, [O, V]]]}{48m^3c^6} \quad (4.8)$$

El siguiente paso es reducir los términos con potencias non de O ya que estos acoplan los estados positrónicos con los electrónicos. Esto se realiza usando una segunda transformación unitaria de la misma forma pero con S'

$$\begin{aligned} S' &= -\frac{i}{2m_e c^2} \beta O' \\ O' &= \frac{\beta[O, V]}{2mc^2} - \frac{O^3}{3m^2c^4} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Siguiendo el mismo procedimiento el hamiltoniano H' se transforma a

$$H'' = e^{iS} H' e^{-iS} = \beta mc^2 + V' + \frac{\beta[O', V']}{2mc^2} - \frac{O'^3}{3m^2c^4} \quad (4.10)$$

Donde V' es el término V más todos los operadores pares de O en H' . El último término se puede ignorar ya que tiene una potencia grande de $\frac{1}{mc^2}$ y evaluado tenderá a cero. Se puede reducir todavía la potencia impar en el conmutador con otra transformación unitaria usando $S'' = -\frac{i}{2m_e c^2} \beta O''$ donde ahora O'' tiene todas las potencias nones en H' . Con esto finalmente llegamos a

$$H''' = \beta mc^2 + \frac{\beta O^2}{2mc^2} - \frac{\beta O^4}{8m^3c^6} + V - \frac{[O, [O, V]]}{8m^2c^4} \quad (4.11)$$

Este operador ahora sólo contiene las potencias pares de O y cuando cada término es expandido llegamos al operador hamiltoniano de Breit-Pauli [49].

$$\begin{aligned} H^{BP} &= \sum_{i=1}^6 H_i^{BP} \\ H_1^{BP} &= \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \left[\sum_{i,a} \frac{Z_a}{r_{ia}^3} (r_{i,a} \times p_i) \cdot s_i - \sum_{i,j \neq i} (r_{ij} \times p_i) \cdot (s_i + 2s_j) \right] \\ H_2^{BP} &= \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \sum_{i,j \neq 1} \frac{|r_{ij}|^2 s_i \cdot s_j - 3(r_{ij} \cdot s_i)(r_{ij} \cdot s_j)}{|r_{ij}|^5} - \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \frac{8\pi}{3} \sum_{i,j \neq i} \delta(r_{ij}) s_i \cdot s_j \\ H_3^{BP} &= -\frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} \left[\sum_{i,a} \frac{Z_a}{|r_{ia}|^3} r_{ia} \cdot p_i - \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|r_{ij}|^3} r_{ij} \cdot p_i \right] \\ H_4^{BP} &= -\frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} \left[\sum_{i,j} \frac{p_i \cdot p_j}{|r_{ij}|} + \frac{r_{ij} \cdot (r_{ij} \cdot p_j) p_i}{|r_{ij}|^3} \right] \\ H_5^{BP} &= -\frac{1}{8m^3 c^2} \sum_i p_i^4 \\ H_6^{BP} &= \frac{e \hbar}{2m^2 c^2} \sum_i [(E_i \times p_i) \cdot s_i] - \frac{ie \hbar}{4m^2 c^2} \sum_i (E_i \cdot p_i) + \frac{e \hbar}{mc} \sum_i (H_i \cdot s_i) \end{aligned} \quad (4.12)$$

El primer término, H_1^{BP} , es el término espín-órbita separado en la parte monoeléctronica y la parte bielectrónica. El término H_2^{BP} contiene el acoplamiento espín-espín y la

interacción de contacto de Fermi. El valor de H_3^{BP} es la corrección de Dirac para el espín y H_4^{BP} es la corrección relativista entre electrones debido a la retardación del campo electromagnético producido por un electrón. H_5^{BP} es la corrección de masa-velocidad y finalmente H_6^{BP} es el efecto de un campo eléctrico o magnético. Existe más de una forma de realizar la transformación unitaria por lo que se puede encontrar en la literatura más de una forma del operador de Breit-Pauli.

Una derivación alternativa se puede encontrar en [32] donde usan una transformación unitaria distinta. Además se puede llegar al operador de Breit-Pauli por la transformada de Fourier de la ecuación de Breit [49]. A pesar del esfuerzo por desacoplar las energías positrónicas el operador de Breit-Pauli contiene términos acoplando estados positrónicos y electrónicos. Debido a esto sólo se puede usar como una perturbación a primer orden ya que un método variacional nos llevaría a que la función de onda colapse y la energía tienda a $-\infty$.

4.1.1. Operador hamiltoniano espín-órbita de Breit-Pauli

El operador hamiltoniano espín-órbita de Breit-Pauli está dado según lo obtenido anteriormente por

$$H_{SO}^{BP} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \left[\sum_{i,a} \frac{Z_a}{r_{ia}^3} (r_{i,a} \times p_i) \cdot s_i - \sum_{i,j \neq i} (r_{ij} \times p_i) \cdot (s_i + 2s_j) \right] \quad (4.13)$$

$$H_{SO}^{BP} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} [H_{1e^-}^{SO} - H_{2e^-}^{SO}] \quad (4.14)$$

en donde los términos monoeléctricos y bielectrónicos están separados. Pauli derivó originalmente este hamiltoniano en 1927 al considerar una molécula en un campo eléctrico externo y un campo magnético, consideró un potencial escalar puramente coulombico y el campo magnético surgía del espín del electrón [47, 48]. Como ya se mostró este hamiltoniano también se puede obtener por una transformación de la ecuación de Dirac-Breit.

La versatilidad el operador H_{SO}^{BP} radica en que lo podemos incluir en cualquier cálculo de química cuántica como una perturbación. Se incluye en una gran variedad de procedimientos post-HF sin embargo en DFT hay pocas maneras de evaluarlo [50]. La principal ventaja de DFT en este caso es el tiempo de cálculo. Al ser un método perturbativo sobre un determinante el cálculo de las integrales bielectrónicas es mucho más rápido que en un método post-HF.

Un problema en el uso de DFT es que al ser un método de un determinante puede fallar en la descripción de estados con correlación estática. La degeneración de estados electrónicos de distinta multiplicidad suele ser de poca importancia ya que en mecánica cuántica no relativista estos estados no interactúan entre sí, por lo que podemos argumentar que, si no hay carácter multiferencial, la función de onda DFT es una buena aproximación no relativista. Ya que la corrección que acopla estos estados se introduce *a posteriori* entonces no nos debe de preocupar la correlación estática en este caso. La función de onda perturbada, si se obtiene, incluiría las contribuciones de distintas multiplicidades según la magnitud de los elementos de matriz espín-órbita.

4.2. Reglas de selección

Los elementos de matriz espín-órbita están relacionados directamente con los del momento angular (sección 2.2.1). Ya sabemos la forma general de estos y las funciones propias asociadas que son los espinores de Pauli. Sin embargo la manera más sencilla de obtener los elementos de matriz es mediante el teorema de Wigner-Eckart. Para poder utilizar este teorema vamos a introducir los operadores tensoriales. Un operador tensorial $T_q^{\hat{(k)}}$ de rango k es un operador con la propiedad que se transforma bajo rotaciones de acuerdo a

$$U(R)T_q^{\hat{(k)}}U(R)^{-1} = \sum_{q'} D_{qq'}^{(k)}(R)T_q^{\hat{(k)}} \quad (4.15)$$

esto implica que las componentes de $T_q^{\hat{(k)}}$ se transforman entre sí tras una rotación. Los coeficientes $D_{qq'}^{(k)}(R)$ son idénticos a los obtenidos tras la rotación de un armónico esférico de Y_{kq} a $Y_{kq'}$. Estos coeficientes son elementos de una matriz irreducible $D^{(k)}$ con dimensión $2k + 1$. Se puede decir que las $2k + 1$ componentes de $T_q^{\hat{(k)}}$ forman una base para la representación irreducible $D^{(k)}$ del grupo de rotaciones $SO(3)$. La versión más simple de estos operadores son los operadores escalares ya que son invariantes ante rotaciones. Por otra parte un tensor de rango 1, $T^{\hat{(1)}}$ es también llamado operador vector. El principal ejemplo de estos operadores son los operadores de momento angular [30, 48].

Ya que los operadores de momento angular son operadores tensoriales entonces podemos aplicar el teorema de Wigner-Eckart para evaluar los elementos de matriz. El teorema de Wigner-Eckart para elementos de matriz de operadores tensoriales es [30]

$$\langle \alpha', j'm' | T_q^{\hat{(k)}} | \alpha, jm \rangle = \langle j, m; k, q | jk; j'm' \rangle \frac{\langle \alpha' j' | | T_q^{\hat{(k)}} | | \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}} \quad (4.16)$$

donde $\langle \alpha' j' | | T_q^{\hat{(k)}} | | \alpha j \rangle$ es el elemento reducido de matriz y es independiente de m, m' y q ; α se refiere al resto de números cuánticos. Donde q puede tomar valores de $-k$ a k . El primer elemento es el coeficiente de Clebsch-Gordan para la adición de j y k para obtener j' . Por lo tanto las reglas de selección son las mismas que para los coeficientes de Clebsch-Gordan, es decir, para que $\langle \alpha', j'm' | T_q^{\hat{(k)}} | \alpha, jm \rangle \neq 0$ se debe de cumplir

$$\begin{aligned} m &= m' + q \\ j + k &\geq j' \geq |j - k| \end{aligned} \quad (4.17)$$

El uso de coeficientes Clebsch-Gordan obliga a que el elemento de matriz sea cero si las dos funciones acopladas son singuletes, además los elementos reducidos de matriz son iguales a cero si los dos estados son iguales pues $\langle \psi_i | T_q^{\hat{(k)}} | \psi_i \rangle = t_i | \psi_j \rangle = 0$.

Así para operadores tensoriales de orden cero tenemos

$$\langle \alpha', j'm' | T_0^{\hat{(0)}} | \alpha, jm \rangle \neq 0 \iff \Delta j = 0; \Delta m = 0 \quad (4.18)$$

y para operadores tensoriales de primer orden

$$\langle \alpha', j'm' | T_q^{\hat{(1)}} | \alpha, jm \rangle \neq 0 \iff \Delta j = 0, \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1 \quad (4.19)$$

Como ya se mencionó los operadores de momento angular son operadores tensoriales de primer orden. Como el operador de acoplamiento espín órbita contiene términos $\hat{l} \cdot \hat{s}$ puede ser escrito en términos de los operadores \hat{J}^2 , \hat{L}^2 y \hat{S}^2 . Esto implica que es también un operador tensorial de primer orden y sigue estas reglas de selección. Una propiedad importante de estos operadores es que al depender de los coeficientes Clebsch-Gordan solamente hace falta calcular uno de ellos para obtener los demás. Para el acoplamiento espín-órbita el teorema de Wigner-Eckart nos facilita el cálculo de elementos de matriz reduciendo los que tienen que ser calculados. Podemos conocer el resto de los elementos de matriz $\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle$ con ayuda de los coeficientes Clebsch-Gordan [48]

$$\langle \alpha', j' m'' | T_q^{(k)} | \alpha, j m'' \rangle = \langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle \frac{\langle j, m''; k, q | j k; j' m'' \rangle}{\langle j, m; k, q | j k; j' m' \rangle} \quad (4.20)$$

con esto podemos encontrar los elementos de matriz espín-órbita de una manera eficiente. Los programas que incluyen el cálculo de la contribución espín-órbita hacen uso del teorema de Wigner-Eckart y de las relaciones de recurrencia para optimizar la evaluación de los elementos de matriz.

4.3. Estudio de casos

Usando las reglas de selección y las relaciones de recurrencia podemos estudiar el acoplamiento espín-órbita de forma relativamente sencilla pues sólo se debe evaluar el elemento reducido de matriz y el coeficiente Clebsch-Gordan. Para este fin vamos a estudiar el acoplamiento de funciones de onda con distinta multiplicidad de espín

$$\langle S, M_S | \hat{H}_{SO} | S', M'_S \rangle \quad (4.21)$$

Podemos separar el estudio al caso de distinta multiplicidad o discoincidencia de espín ($\Delta S = 1$) y el caso de misma multiplicidad o discoincidencia orbital ($\Delta S = 0$)

4.3.1. Discoincidencia orbital

En el caso de discoincidencia orbital las multiplicidades son iguales en las dos funciones de onda, por lo que tenemos

$$\langle S, M_S | \hat{H}_{SO} | S, M'_S \rangle \quad (4.22)$$

Recordando que tanto M_S como M'_S pueden tomar valores de $-S$ a S vamos a hacer los casos explícitos $M_S = M'_S = S$ y $M_S = M'_S = S - 1$ para mostrar el uso del teorema de Wigner-Eckart y las relaciones de recurrencia. Usaremos la siguiente notación para la base desacoplada $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 |$.

Para $M_S = M'_S = S$ tenemos

$$\langle S, S | \hat{H}_{SO} | S, S \rangle = \langle S, S; 1, q | S, S \rangle \frac{\langle S || \hat{H}_{SO} || S \rangle}{\sqrt{2S + 1}} \quad (4.23)$$

Donde usamos $k = 1$ para el operador espín-órbita pues es un operador tensorial de orden 1. Pero q tiene que ser 0 porque de otra forma la suma $S + q$ va más allá del valor máximo del momento angular en la base acoplada, es decir S , con lo que llegamos a

$$\langle S, S | \hat{H}_{SO} | S, S \rangle = \langle S, S; 1, 0 | S, S \rangle \frac{\langle S || \hat{H}_{SO} || S \rangle}{\sqrt{2S + 1}} = A \quad (4.24)$$

Ahora para obtener el elemento de matriz para el caso $M_S = M'_S = S - 1$ usaremos la relación de recurrencia descrita anteriormente

$$\langle S, S - 1 | \hat{H}_{SO} | S, S - 1 \rangle = \langle S, S | \hat{H}_{SO} | S, S \rangle \frac{\langle S, S - 1; 1, 0 | S, S - 1 \rangle}{\langle S, S; 1, 0 | S, S \rangle} = A \frac{\langle S, S - 1; 1, 0 | S, S - 1 \rangle}{\langle S, S; 1, 0 | S, S \rangle} \quad (4.25)$$

De nuevo $q = 0$ ya que $M_S = M'_S$. Con relaciones similares podemos encontrar los elementos de matriz para cada caso. No todos los elementos de matriz tienen que ser evaluados ya que podemos decir cuáles serán iguales a cero por las reglas de selección de los coeficientes Clebsch-Gordan; por otra parte la matriz del hamiltoniano espín-órbita tiene que ser hermitiana ya que es asociada a una energía con valores propios reales. Los elementos de matriz para discoincidencia orbital se encuentran en la siguiente tabla

	S	S-1	S-2	...	-S
S	A	-B*	0	0	0
S-1	B	aA	-bB*	0	0
S-2	0	bB*	0
...	0	0
$M_S \uparrow$	0	0	0

Tabla 4.1: Elementos de matriz espín-órbita para discoincidencia orbital. A y B son elementos de matriz calculados mientras que a y b son cocientes de coeficientes Clebsch-Gordan. $a = \frac{\langle S, S-1; 1, 0 | S, S-1 \rangle}{\langle S, S; 1, 0 | S, S \rangle}$ y $b = \frac{\langle S, S-1; 1, -1 | S, S-2 \rangle}{\langle S, S; 1, -1 | S, S-1 \rangle}$. Los demás valores se obtienen de la continua aplicación de la relación de recurrencia.

4.3.2. Discoincidencia de espín

Ahora para la discoincidencia de espín vamos a seguir el mismo procedimiento tomando en cuenta la regla de selección para el momento angular total. Esto nos obliga a que $\Delta S = \pm 1$. Los elementos de matriz a evaluar son

$$\langle S, M_S | \hat{H}_{SO} | S', M'_S \rangle \quad (4.26)$$

En esta ocasión trataremos los casos de $M_S = S ; M'_S = S + 1$ y $M_S = S - 1 ; M'_S = S$ con $S' = S + 1$. Para $M_S = S ; M'_S = S + 1$ tenemos

$$\langle S, S | \hat{H}_{SO} | S + 1, S + 1 \rangle = \langle S + 1, S + 1; 1, q | S, S \rangle \frac{\langle S || \hat{H}_{SO} || S + 1 \rangle}{\sqrt{2(S + 1) + 1}} \quad (4.27)$$

q tiene que valer -1 para generar $M_S = S$ en la base acoplada $|S, S\rangle$

$$\langle S, S | \hat{H}_{SO} | S+1, S+1 \rangle = \langle S+1, S+1; 1, -1 | S, S \rangle \frac{\langle S | \hat{H}_{SO} | S+1 \rangle}{\sqrt{2(S+1)+1}} = B' \quad (4.28)$$

Para obtener el elemento de matriz para $M_S = S-1$; $M'_S = S$ usaremos la relación de recurrencia

$$\begin{aligned} \langle S, S-1 | \hat{H}_{SO} | S+1, S \rangle &= \langle S, S | \hat{H}_{SO} | S+1, S+1 \rangle \frac{\langle S+1, S; 1, -1 | S, S-1 \rangle}{\langle S+1, S+1; 1, -1 | S, S \rangle} \\ &= B' \frac{\langle S+1, S; 1, -1 | S, S-1 \rangle}{\langle S+1, S+1; 1, -1 | S, S \rangle} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Encontrando la relación entre los elementos de matriz. De igual forma que para la discoincidencia orbital se genera la siguiente tabla para los elementos de matriz en el caso de discoincidencia de espín

	S+1	S	S-1	...	$\leftarrow M'_S \rightarrow$	-S	-S-1
S	B'	A'	b'B'*	0	0	0	0
S-1	0	a'B'	c'A'	...	0	0	0
S-2	0	0	0	0
$M_S \uparrow$	0	0	0	0
-S	0	0	0	0	0

Tabla 4.2: Elementos de matriz espín-órbita para discoincidencia de espín. A' y B' son elementos de matriz calculados mientras que a' , b' y c' son cocientes de coeficientes Clebsch-Gordan. $a' = \frac{\langle S+1, S; 1, -1 | S, S-1 \rangle}{\langle S+1, S+1; 1, -1 | S, S \rangle}$ $b' = \frac{\langle S+1, S-1; 1, 1 | S, S \rangle}{\langle S+1, S-1; 1, 1 | S, -S \rangle}$ y $c' = \frac{\langle S+1, S-1; 1, 0 | S, S-1 \rangle}{\langle S+1, S; 1, 0 | S, S \rangle}$.

Estas relaciones, como se dijo con el teorema de Wigner-Eckart, son utilizadas en los programas de química cuántica. La implementación del operador de Breit-Pauli se encuentra disponible en Gamess [51] y en MolSOC [5]. Para aplicarlo en Gamess se requiere el uso funciones post-HF mientras que MolSOC está enfocado a DFT y es compatible con funciones de onda generadas en otros programas, como Gaussian 09 [52].

Otra forma de abordar el estudio de las discoincidencias y las reglas de selección que de ahí parten es mediante el uso de segunda cuantización. En segunda cuantización los operadores monoeléctricos y bielectrónicos se pueden representar en términos de las matrices de densidad de primer y segundo orden y operadores de creación y aniquilación [39]. En segunda cuantización los operadores $a_{p\sigma}$ aniquilan un electrón de un espín-orbital p con coordenada de espín $\sigma = \alpha, \beta$ de un estado de referencia $|0\rangle$ en el espacio de espín-orbitales. Su conjugado $a_{p\sigma}^\dagger$ crea un electrón de un espín-orbital p con coordenada de espín $\sigma = \alpha, \beta$ de $|0\rangle$. El efecto de $a_{p\sigma}^\dagger a_{q\sigma}$ es excitar un electrón, ya sea α o β , del orbital q al p . Las propiedades de estos operadores no se tratan aquí y se remite a otros textos para eso [39, 44, 53], aquí únicamente se utilizarán como una manera alternativa y rápida para obtener las reglas de selección del operador SO. Para esto usaremos un potencial efectivo espín-órbita con la forma

$$V_{SO} = \sum_{i=1}^N a(r_i) l(i) \cdot S(i) \quad (4.30)$$

Este operador tiene la forma en segunda cuantización [39]

$$\hat{V}_{SO} = \sum_{pq} \left[V_{pq}^+ a_{p,\beta}^\dagger a_{q\alpha} + V_{pq}^z (a_{p,\alpha}^\dagger a_{q\alpha} - a_{p,\beta}^\dagger a_{q\beta}) + V_{pq}^- a_{p,\alpha}^\dagger a_{q\beta} \right] \quad (4.31)$$

Aplicando este operador a dos funciones de onda distintas que se diferencian por al menos un espín orbital

$$\begin{aligned} \langle 0' | \hat{V}_{SO} | 0 \rangle &= \sum_{pq} \langle 0' | \left[V_{pq}^+ a_{p,\beta}^\dagger a_{q\alpha} + V_{pq}^z (a_{p,\alpha}^\dagger a_{q\alpha} - a_{p,\beta}^\dagger a_{q\beta}) + V_{pq}^- a_{p,\alpha}^\dagger a_{q\beta} \right] | 0 \rangle \\ &= V_{pq}^+ \langle 0' | a_{p,\beta}^\dagger a_{q\alpha} | 0 \rangle + V_{pq}^z \langle 0' | (a_{p,\alpha}^\dagger a_{q\alpha} - a_{p,\beta}^\dagger a_{q\beta}) | 0 \rangle + V_{pq}^- \langle 0' | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q\beta} | 0 \rangle \end{aligned} \quad (4.32)$$

Para que los elementos de matriz sean distintos de cero los operadores de excitación que aparecen deben de llevar el ket $|0\rangle$ a $|0'\rangle$. Los operadores de excitación que aparecen entre paréntesis corresponden a discoincidencias orbitales y el primer y último término corresponde a discoincidencias de espín. Claro esta expresión sólo toma en cuenta la parte monoeléctronica del operador espín-órbita, sin embargo es suficiente para ilustrar las posibles excitaciones permitidas por el operador espín-órbita. Esto se ilustra en la siguiente figura

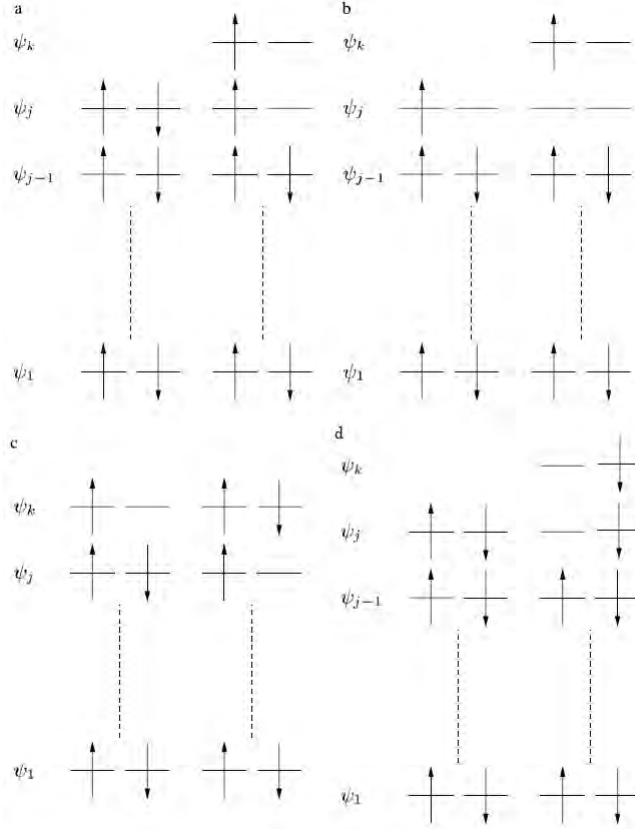


Figura 4.1: Diagrama con los posibles esquemas de acoplamiento. Las excitaciones presentadas en **a** y **d** corresponden a discoincidencias de espín mientras que **b** y **c** corresponden a discoincidencias orbitales [5]. El diagrama **a** se obtiene del operador $a_{p,\alpha}^\dagger a_{q\beta}$; el **b** de $a_{p,\alpha}^\dagger a_{q\alpha}$; **c** de $a_{p,\beta}^\dagger a_{q\beta}$ y **d** de $a_{p,\beta}^\dagger a_{q\alpha}$.

Capítulo 5

Transiciones no adiabáticas

El acoplamiento espín-órbita es de gran interés para los espectroscopistas ya que les permite explicar el efecto Zeeman anómalo, un desdoblamiento de los orbitales a campo cero y permite evaluar el desdoblamiento de estructura fina [48]. La mayoría de los efectos del acoplamiento espín-órbita en química se dan debido al acoplamiento entre estados de distinta multiplicidad de espín. La mezcla de los estados electrónicos abre la posibilidad de transiciones electrónicas con cambio en el espín total durante una reacción.

El SOC adquiere importancia en catálisis y en la química de los metales de transición ya que la modificación de los niveles electrónicos y la posibilidad de cambio de espín tienen efectos en el magnetismo del sistema, los enlaces presentes en el compuesto y, por supuesto, en la reactividad del mismo. A pesar de que se espera que el SOC sólo sea importante en elementos pesados tiene repercusiones energéticas en todos los elementos de la tabla periódica. El mejor ejemplo de esto es la fotoquímica de compuestos orgánicos fosforescentes pues la fosforescencia involucra una transición '*prohibida*' entre singulete y triplete.

Al proceso en el que se da una transición con cambio en el espín total se le conoce como cruzamiento inter-sistemas (ISC). El ISC sucede en el punto de cruce de dos superficies de energía potencial con distinta multiplicidad. Como ya se mencionó puede tener efectos importantes en catálisis aumentando o disminuyendo la velocidad de reacción de catalizadores metálicos. También las enzimas metálicas pueden presentar un cruzamiento inter-sistema abriendo rutas catalíticas prohibidas por espín. El estudio de estas transiciones nos lleva a la cinética de reacciones con cambio de espín mediante la teoría del estado de transición no adiabática (NA-TST) usando las probabilidades de transición.

5.1. Aproximación adiabática

La aproximación adiabática está relacionada con la aproximación de Born-Oppenheimer por lo que empezaremos revisándola con mayor detalle. La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en separar el movimiento nuclear del electrónico. El hamiltoniano no relativista puede ser escrito como las energías cinéticas y potenciales del núcleo y los electrones [3]

$$H_{tot} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (5.1)$$

Si hacemos la transformación a las coordenadas del centro de masa el hamiltoniano puede escribirse usando unidades atómicas como

$$\begin{aligned} H_{tot} &= T_n + H_e + H_{mp} \\ H_e &= T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \\ H_{mp} &= -\frac{1}{2M_{tot}} \left(\sum_i^{N_{elec}} \nabla_i \right)^2 \end{aligned} \quad (5.2)$$

H_e es el hamiltoniano electrónico y depende únicamente de las posiciones nucleares por los potenciales núcleo-núcleo y núcleo-electrón. Introducimos el potencial núcleo-núcleo en este hamiltoniano ya que lo podemos considerar como una constante, una alternativa es separarlo e incluirlo junto con la energía cinética nuclear en la energía nuclear. El hamiltoniano de polarización de masa H_{mp} surge debido a que no se puede separar rigurosamente el movimiento del centro de masa del movimiento interno del sistema con más de dos partículas.

Ahora asumiremos que conocemos el conjunto completo de soluciones electrónicas $\psi_i(\vec{R}, \vec{r})$, donde \vec{R} representa las coordenadas nucleares y \vec{r} las electrónicas. Con esto la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo queda para el hamiltoniano electrónico

$$H_e \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \quad (5.3)$$

Las soluciones $\psi_i(\vec{R}, \vec{r})$ son ortonormales ya que el hamiltoniano es hermitiano. Sin ninguna aproximación la función de onda total puede ser escrita como una expansión de estas soluciones electrónicas dado que los coeficientes de expansión $\psi_{ni}(\vec{R})$ dependen únicamente de las coordenadas nucleares

$$\Psi_{tot}(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni}(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \quad (5.4)$$

Usando esta solución a la ecuación de Schrödinger

$$\sum_{i=1}^{\infty} (T_n + H_e + H_{mp}) \psi_{ni}(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni}(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \quad (5.5)$$

La energía cinética nuclear es una suma de operadores diferenciales que incluyen una dependencia con la masa

$$T_n = \sum_a -\frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 = \nabla_n^2 \quad (5.6)$$

con esto, la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} (\nabla_n^2 + H_e + H_{mp}) \psi_{ni}(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) &= E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni}(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \\ \sum_{i=1}^{\infty} \left[\nabla_n^2 \psi_{ni}(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) + H_e \psi_{ni}(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) + H_{mp} \psi_{ni}(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \right] &= E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni}(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \\ \sum_{i=1}^{\infty} \left[\psi_i(\nabla_n^2 \psi_{ni}) + 2(\nabla_i \psi_i)(\nabla_n \psi_{ni}) + \psi_{ni}(\nabla_n^2 \psi_i) + \psi_{ni} E_i \psi_i + \psi_{ni} H_{mp} \psi_i \right] &= E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni} \psi_i \end{aligned} \quad (5.7)$$

El hamiltoniano electrónico y el de polarización de masa actúan sólo en la función de onda electrónica. En el último renglón omitimos la dependencia de las coordenadas simplemente para aligerar la notación. Ahora usaremos la ortogonalidad de la función de onda al multiplicar por la izquierda por una función de onda $\langle \psi_j |$ e integrando sobre las coordenadas electrónicas

$$\nabla_n^2 \psi_{nj} + E_j \psi_{nj} + \sum_{i=1}^{\infty} \left[2\langle \psi_j | \nabla_n | \psi_i \rangle (\nabla_n \psi_{ni}) + \langle \psi_j | \nabla_n^2 | \psi_i \rangle \psi_{ni} + \langle \psi_j | H_{mp} | \psi_i \rangle \psi_{ni} \right] = E_{tot} \psi_{nj} \quad (5.8)$$

La función de onda electrónica no aparece en los primeros dos términos. Hay que recordar además que en nuestra construcción ψ_{ni} es un coeficiente de expansión que depende de las coordenadas nucleares. El bracket cuadrado contiene términos que acoplan distintos estados electrónicos. Los primeros dos de estos son los términos de acoplamiento no adiabático de primer y segundo orden respectivamente, el último término se refiere a la contribución de polarización de la masa. El término de acoplamiento de primer orden es cero a menos que las funciones de onda sean espacialmente degeneradas. Estos términos de acoplamiento no adiabático son importantes para sistemas que involucran más de una superficie electrónica como reacciones fotoquímicas o transiciones entre estados de distinta multiplicidad.

La aproximación adiabática asume que los términos de acoplamiento no adiabático son iguales a cero y, por lo tanto, la forma de la función de onda total está restringida a una única superficie electrónica [3]. La ecuación de Schrödinger al ignorar el término de masa polarización y eliminando el término de acoplamiento de primer orden queda de la forma

$$\left(T_n + E_j + \langle \psi_j | \nabla_n^2 | \psi_i \rangle \right) \psi_{nj} = E_{tot} \psi_{nj} \quad (5.9)$$

reescribiendo como

$$\left(T_n + E_j(\vec{R}) + U(\vec{R}) \right) \psi_{nj}(\vec{R}) = E_{tot} \psi_{nj}(\vec{R}) \quad (5.10)$$

El término $U(\vec{R})$ es conocido como corrección diagonal ya que genera términos fuera de la diagonal en el hamiltoniano. Esta corrección es mucho más pequeña que $E_j(\vec{R})$ por un factor casi igual a $\frac{m_e}{m_A}$ donde m_A es la masa del núcleo A . Esta corrección es una función que varía lentamente con \vec{R} y la superficie de energía potencial está determinada prácticamente por la energía electrónica.

La aproximación de Born-Oppenheimer ignora la corrección diagonal ya que la masa del protón es 1836 veces la del electrón. En esta aproximación la energía nuclear y electrónica son independientes y los núcleos se mueven en una superficie de energía potencial (PES) que es solución a la ecuación de Schrödinger electrónica. La PES es independiente de las masas nucleares y sería la misma aunque haya cambios isotópicos en la molécula. Además notamos que la aproximación de Born-Oppenheimer es un caso particular de la aproximación adiabática.

Estas aproximaciones en general son buenas en química cuántica sin embargo pierden validez cuando dos soluciones a la ecuación de Schrödinger electrónica se acercan energéticamente [3]. Cuando dos PES electrónicas se cruzan bajo la aproximación

adiabática generan un punto de cruce. Estos cruces son evitados separando los niveles electrónicos ya sea por simetría o por términos de acoplamiento, como el acoplamiento espín-órbita

5.1.1. Intersecciones cónicas

Los procesos en los que no se puede aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer son conocidos como procesos electrónicos no adiabáticos. Estos procesos se pueden clasificar en procesos no Born-Oppenheimer, donde no se puede separar el movimiento nuclear del electrónico y procesos en los que aun podemos trabajar con una PES pero el movimiento nuclear involucra la PES de los dos estados [54]. Para este último se hace uso de la aproximación de estados electrónicos acoplados que involucra la transición no radiativa entre estados electrónicos. La probabilidad de que ocurra esta transición aumenta cerca de los puntos en los que las PES adiabáticas se cruzan. En los puntos de cruce se rompe la degeneración por los acoplamientos no adiabáticos. Si el acoplamiento es distinto de cero entonces existe una transición entre los estados electrónicos y se separa la energía según la magnitud del acoplamiento no adiabático. Si el acoplamiento es cero entonces no hay probabilidad de transición y no se rompe la aproximación adiabática.

Las intersecciones de distintas PES son clasificadas según la manera en la que rompen la degeneración en el punto de cruce. Cuando la energía varía linealmente en desplazamientos pequeños cerca del punto de cruce a la intersección se le llama intersección cónica. Estas intersecciones forman un doble cono, de ahí su nombre. Los puntos de las intersecciones cónicas no están aislados, al contrario, están conectados en una superficie adicional en la PES conocida como superficie de cruce que es ortogonal a la superficie en la que interactúan las PES adiabáticas. Al mínimo de la superficie de cruce se le conoce como punto de cruce de mínima energía (MECP).

La dimensión de la superficie de cruce está definida por la regla de no cruce. Según ésta, la dimensión de la superficie de cruce es $N - 2$ para hamiltonianos simétricos y $N - 3$ para hamiltonianos no simétricos [55] donde N son los grados de libertad internos del sistema. En particular para las intersecciones cónicas en donde los coeficientes de acoplamiento están dados por el SOC la superficie de cruce es del orden $N - 3$ para un número impar de electrones y $N - 2$ para un número par según la regla de no cruce [54].

La reducción de grados de libertad al tener un número impar de electrones es debido a la degeneración de Kramer [55]. Esta es consecuencia de la simetría de *inversión en el tiempo*¹. Este obliga a que cada estado esté al menos doblemente degenerado cuando tenemos un número impar de electrones. El MECP y la superficie de cruce están dadas por las PES adiabáticas no relativistas y el cruce prohibido se genera por el SOC. Además los mínimos de cada PES y el MECP definen un plano en el que se da la interacción. Este plano se le conoce como *branching space* o plano $g - h$ [54]. Es importante mencionar que, aunque las probabilidades de transición aumentan en el MECP, la probabilidad de transición es distinta de cero en otros puntos de la PES.

¹El operador de *inversión en el tiempo* cambia t por $-t$ [28]. El operador asociado conmuta con el hamiltoniano para partículas de espín semientero por lo que las soluciones con t y $-t$ deben de ser las mismas. Dicho de otra forma cada estado debe estar al menos doblemente degenerado.

5.2. Probabilidad de transición

Las transiciones no adiabáticas debidas al cruce de distintas PES son importantes en la descripción de varios mecanismos físicos y químicos, en particular nos interesan las transiciones debidas a SOC. La evaluación de la probabilidad de transición se ha ayudado sobre todo por teorías semiclásicas remontándonos a 1932 con los primeros estudios teóricos realizados por Landau, Zener y Stueckelberg. Existen varias teorías que describen estas transiciones y cada una de ellas lleva a distintas expresiones para la probabilidad de transición. Algunas de ellas son las teorías de Landau-Zener, Rosen-Zener-Drenkov, Wentzel-Kramer-Brillouin (WKB) o de acoplamiento débil (WC) y Zhu-Nakamura. Nos enfocaremos en las teorías de Landau-Zener, la de acoplamiento débil y Zhu-Nakamura.

5.2.1. Fórmula de Landau-Zener

En este modelo se asume que el movimiento nuclear es clásico y la dinámica electrónica depende de las coordenadas nucleares. Consideremos dos estados que se cruzan como en la figura 5.1 donde F es la pendiente de cada una de las curvas y x es una coordenada de reacción.

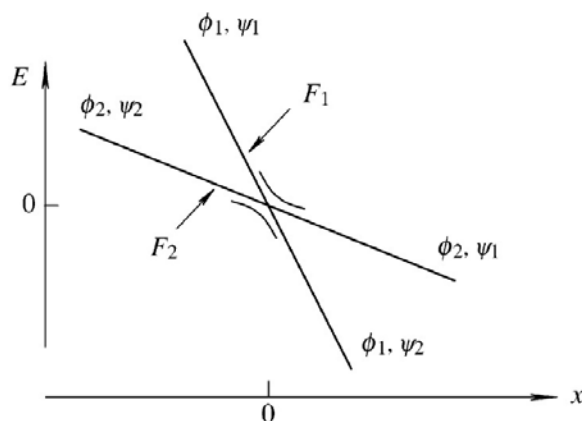


Figura 5.1: Estados ϕ_i acoplados por un elemento de matriz H_{12} , cada estado tiene una pendiente F_i . Cuando la interacción tiende a cero la función Ψ tiende a $\phi_{1,2}$, este caso se cumple para $x \gg 0$ y $x \ll 0$.

Para encontrar la probabilidad de transición seguiremos el procedimiento de Wittig [56]. La función de onda no adiabática está dada por

$$\psi = A\phi_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_1 dt} + B\phi_2 e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_2 dt} \quad (5.11)$$

donde A y B son los coeficientes de expansión. Si introducimos esta función a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo obtenemos las ecuaciones acopladas

$$\begin{aligned} \dot{A} &= -iH_{12}B e^{\frac{i}{\hbar} \int E_{12} dt} \\ \dot{B} &= -iH_{21}A e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_{12} dt} \end{aligned} \quad (5.12)$$

H_{ij} es el elemento de matriz del acoplamiento no adiabático. Derivando nuevamente con respecto al tiempo y tomando $\hbar = 1$ llegamos a

$$\begin{aligned} \ddot{A} - iE_{12}\dot{A} + |H_{12}|^2 A &= 0 \\ \ddot{B} + iE_{12}\dot{B} + |H_{12}|^2 B &= 0 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Zener asumió que para dos estados que se cruzan $E_{12} = \alpha t$, donde α es una constante. En el esquema de Landau-Zener dos PES se cruzan en un plano con una pendiente F constante. Por lo tanto la pendiente del estado 1 es F_1 y la del 2 F_2 , su diferencia $\Delta F = F_1 - F_2$. El parámetro se define como $\alpha = -v|\Delta F|$; v es la velocidad relativa en la superficie donde interactúan los estados 1 y 2. La ecuación a resolver es entonces

$$\ddot{B} + i\alpha t\dot{B} + |H_{12}|^2 B = 0 \quad (5.14)$$

dividiendo entre B, multiplicando por dt/t e integrando para obtener la solución de esta ecuación diferencial llegamos a

$$i\alpha \int_1^{B_f} \frac{\dot{B}}{B} = -|H_{12}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{t} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{t} \frac{\ddot{B}}{B} \quad (5.15)$$

La integral del lado izquierdo da $\ln B_f$, el límite de integración empieza en 1 ya que asumimos que $B = 1$ en un punto inicial. La primera integral del lado derecho da $\pm i\pi$ ya que se integra sobre una circunferencia en espacio complejo pues de otra forma no está definida. La segunda integral falta por evaluar. Expresando de manera explícita las constantes llegamos a

$$\ln(B_f) = \pm \pi \frac{|H_{12}|^2}{\hbar|\Delta F|v} - i \frac{1}{v|\Delta F|} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ddot{B}}{Bt} dt \quad (5.16)$$

La integral en esta expresión únicamente introduce una fase [56] e igual requiere ser evaluada en espacio complejo. La solución de esta ecuación es la probabilidad de Landau-Zenner p_{LZ}

$$p_{LZ} = e^{-2\pi \frac{|H_{12}|^2}{\hbar|\Delta F|v}} \quad (5.17)$$

Esta ecuación para el acoplamiento espín-órbita tiene la forma explícita

$$p_{LZ} = e^{-2\pi \frac{|H_{SQ}|^2}{\hbar|\Delta G|} \sqrt{\frac{\mu}{2(E-E_{MECP})}}} \quad (5.18)$$

Donde el término con raíz cuadrada es el inverso de la velocidad [57], μ es la masa reducida asociada a la coordenada de reacción y E_{MECP} es la energía del MECP. Es importante notar que la fórmula de Landau-Zener sólo es aplicable para energías mayores a la del punto de cruce. La probabilidad de transición no adiabática es para un cruce y para un doble cruce respectivamente

$$\begin{aligned} p_{trans} &= 1 - p_{LZ} \\ p_{trans} &= 1 - p_{LZ} + p_{LZ}(1 - p_{LZ}) \approx 2(1 - p_{LZ}) \end{aligned} \quad (5.19)$$

La manera de resolver este problema se simplificó ya que el factor α se consideró como constante, que es en esencia la aproximación de Landau-Zener. Sin embargo podemos encontrar expresiones para el caso general con la siguiente expresión

$$B_f = \exp\left(|H_{12}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i dt}{\alpha t} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i dt}{\alpha t} \frac{\ddot{B}}{B}\right) \quad (5.20)$$

El modelo de Landau-Zener (LZ) nos da buenas primeras aproximaciones a las probabilidades de transición no adiabáticas en sistemas simples mientras que en sistemas complejos puede llegar a ser la única manera posible para obtener probabilidades de transición. Los principales problemas de la fórmula de Landau-Zener son la pobre descripción cerca de la energía del MECP y la falta de tunelaje ya que sólo es válida para $E \geq E_{MECP}$ [58]. Esto es resuelto completamente con la teoría de Zhu-Nakamura aunque no es la única forma de abordar estos problemas.

5.2.2. Acoplamiento débil

En general las predicciones de Landau-Zener son tolerables excepto para las regiones cercanas a la energía de cruce [24, 59]. Además la fórmula de LZ no toma en cuenta tunelaje a través de la barrera ni la interferencia entre distintas trayectorias para la transición. Una forma de tomar en cuenta esto es la fórmula de acoplamiento débil que toma en cuenta el tunelaje y la interferencia entre las distintas rutas de reacción [57]. La teoría de acoplamiento débil (WC) mejora la descripción en donde LZ falla. Esta teoría, al igual que LZ, asume que los núcleos siguen una trayectoria clásica mientras que el movimiento electrónico se describe por la ecuación de Schrödinger. La probabilidad de transición de acoplamiento débil es

$$P_{trans}^{WC}(E - E_{MECP}) = 4\pi^2 H_{SO}^2 \left(\frac{2\mu}{\hbar^2 G |\Delta G|} \right)^{\frac{2}{3}} \times Ai^2 \left[- (E - E_{MECP}) \left(\frac{2\mu |\Delta G|^2}{\hbar^2 G^4} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (5.21)$$

donde ΔG es la diferencia de los gradientes de cada superficie $G_1 - G_2$, G es el promedio geométrico de los gradientes en la PES $G = \sqrt{G_1 G_2}$ y $Ai(x)$ es la función de Airy definida por $Ai(x) = \int_0^\infty \cos(t^3/3 + xt) dt$. Esta ecuación mejora la descripción en transiciones no adiabáticas como se demostró por Delos et al [24]. El problema es que esta fórmula sólo se puede aplicar en acoplamientos débiles y se debe de cumplir la condición $2^{4/3} \pi 0.5357 H_{SO} \left(\frac{\mu}{\hbar^2 G |\Delta G|} \right)^{\frac{1}{3}} \leq 1$. El factor 0,5357 es el máximo de la función de Airy. Esta condición es para asegurar que la probabilidad esté entre cero y uno y es el cuadrado de la máxima probabilidad de transición WC.

5.2.3. Fórmulas de Zhu-Nakamura

Zhu y Nakamura desarrollaron en 1994 las soluciones para problemas de cruce de superficies lineales. Su esquema es válido para todas las fuerzas de acoplamiento sin embargo se suele utilizar en acoplamiento fuerte [57]. Ellos dividieron su estudio para dos casos, el primero llamado tipo Landau-Zener (LZ) asume que las pendientes de las superficies son del mismo signo ($F_1 F_2 > 0$) [60]. El segundo tipo es el de tunelaje no adiabático (NT) y es cuando dos potenciales se cruzan con pendientes de signo contrario ($F_1 F_2 < 0$). Para ambos casos desarrollaron las probabilidades de transición para energías mayores y menores que la del punto de cruce, esta teoría es aplicable para todos los rangos de energía y cualquier fuerza de acoplamiento. En esta sección solamente trataremos con las ecuaciones resultantes y discutiremos brevemente los posibles casos, el desarrollo completo de estas ecuaciones se puede encontrar en [58, 60, 61].

Tipo Landau-Zener

Empecemos con el caso de transiciones tipo Landau-Zener. Para empezar vamos a definir dos parámetros a^2 y b^2 como

$$\begin{aligned} a^2 &= \frac{\hbar^2 F \Delta F}{2\mu 8V_c^3} \\ b^2 &= (E - E_c) \frac{\Delta F}{2FV_c} \end{aligned} \quad (5.22)$$

$\Delta F = F_1 - F_2$ Y $F = \sqrt{|F_1 F_2|}$. La probabilidad de Landau-Zener es con respecto a estos parámetros

$$p_{LZ} = e^{-\frac{\pi}{4a|b|}} \quad (5.23)$$

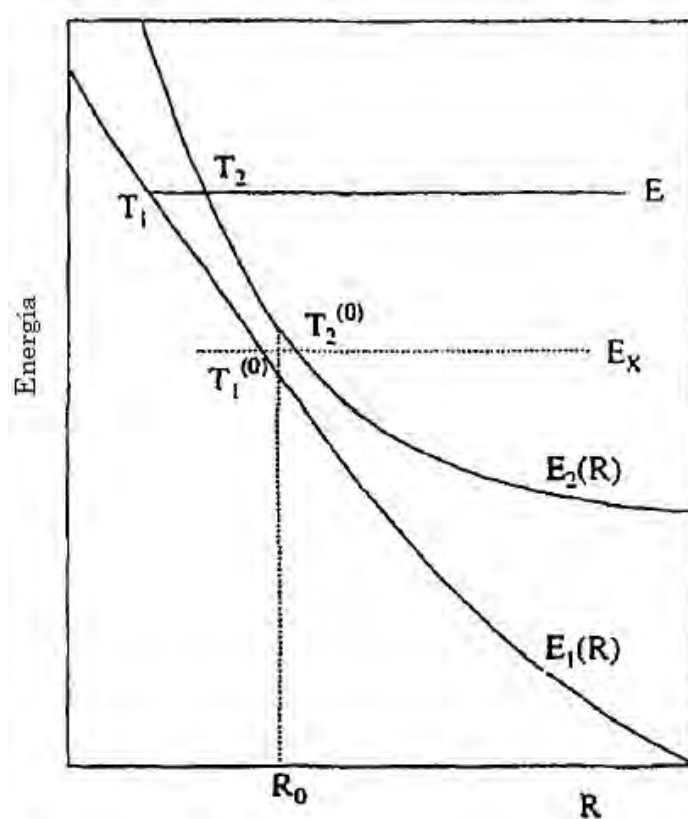


Figura 5.2: Cruce de curvas tipo Landau-Zener. T_i es coordenada del estado i a una energía E . E_x y R_0 son la energía y las coordenadas en el punto de cruce respectivamente. En R_0 se minimiza la diferencia entre las energías. Tomado de [58]

El esquema de este tipo de transición está en la figura 5.2. A diferencia del esquema LZ, Zhu-Nakamura separa las soluciones para una matriz de transición en energías mayores o menores a la del punto de cruce. La solución para las energías $E > E_c \rightarrow b^2 \geq 0$ nos lleva a que la probabilidad de transición es

$$p_{ZN} = \exp \left[-\frac{\pi}{4a|b|} \left(\frac{2}{1 + \sqrt{1 + b^{-4}(0,4a^2 + 0,7)}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.24)$$

Notemos que si el término entre paréntesis es igual a 1 regresamos a la fórmula de Landau-Zener, esto sucede para valores de $b \gg 0$ y $b \gg a$.

Ahora para el caso $E < E_c \rightarrow b^2 \leq 0$, es decir para la contribución por tunelaje, tenemos que definir unos parámetros importantes correspondientes a fases que aparecen en la solución de la matriz de transición. Los factores que definen estas fases son

$$\begin{aligned}
 F_{\pm} &= \left(\sqrt{(b^2 + \gamma_1)^2 + \gamma_2} \pm (b^2 + \gamma_1) \right)^{1/2} + \left(\sqrt{(b^2 - \gamma_1)^2 + \gamma_2} \pm (b^2 - \gamma_1) \right)^{1/2} \\
 F_+^C &= F_+ \left(b^2 \rightarrow \left[b^2 - \frac{0,16(b^2 - 0,9553)}{\sqrt{b^4 + 1}} \right] \right) \\
 F_-^C &= F_- \left(\gamma_2 \rightarrow \left[\frac{0,45d}{1 + 1,5e^{2,2(b^2 - 0,9553)|b^2 - 0,9553|^{0,57}}} \right] \right) \\
 K_j(R) &= \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} (E - E_j(R)) \\
 \gamma_1 &= 0,9\sqrt{d^2 - 1}; \quad \gamma_2 = 7d/16; \quad d^2 = \frac{(E_2(T_1^0) - E_c)(E_c - E_1(T_2^0))}{E_2(R_0) - E_1(R_0)}
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

El parámetro d mide la separación relativa entre los estados. $E_i(T_j^0)$ es la energía del estado i en la coordenada T_j^0 como se puede ver en la figura 5.2. La energía $E_i(R_0)$ es simplemente la energía en las coordenadas del punto de cruce después de la corrección por el acoplamiento no adiabático. Con esto definimos las fases

$$\begin{aligned}
 \sigma_0^{ZN} &= \frac{\sqrt{2}\pi}{4a} \frac{F_-^C}{F_+^2 + F_-^2} \\
 \delta_0^{ZN} &= \frac{\sqrt{2}\pi}{4a} \frac{F_+ - F_-^C}{F_+^2 + F_-^2} \\
 \delta_{ZN} &= \int_{T_1}^{R_0} |K_1(R)| dR - \int_{T_2}^{R_0} |K_2(R)| dR + \delta_0^{ZN}
 \end{aligned} \tag{5.26}$$

Finalmente la probabilidad de transición es

$$p_{ZN} = \left[1 + B \left(\frac{\sigma_{ZN}}{\pi} \right) e^{2\delta_{ZN}} - g \sin^2(\sigma_{ZN}) \right]^{-1} \tag{5.27}$$

donde

$$B(x) = \frac{2\pi x^{2x} e^{-2x}}{x\Gamma^2(x)} ; \quad g = \frac{3\sigma_{ZN}}{\pi\delta_{ZN}} \ln(1,2 + a^2) - a^{-2} \tag{5.28}$$

Esta expresión nos da la probabilidad de transición con tunelaje en un sistema tipo LZ.

Tipo tunelaje no adiabático

En la figura 5.3 se observa el diagrama representando transiciones tipo tunelaje no adiabático $F_1 F_2 < 0$.

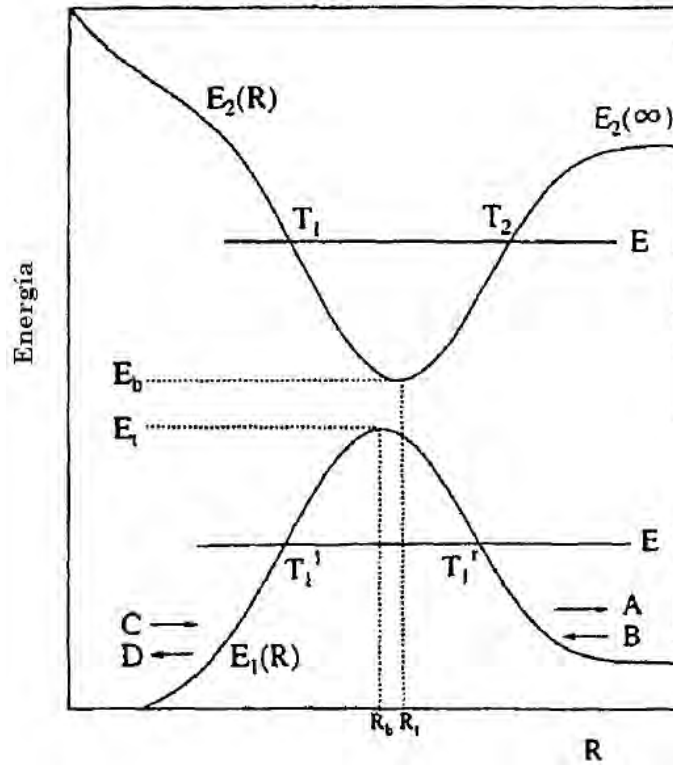


Figura 5.3: Cruce de curvas tipo tunelaje no adiabático. E es la energía y R una coordenada de reacción. Las coordenadas R_b y R_t son en las que habría una menor diferencia de energía y pueden ser iguales. Las curvas muestran los estados no adiabáticos. Tomado de [58].

Para estos casos tenemos que la probabilidad de transición para energías mayores a E_b es

$$p_{ZN} = \exp \left[- \frac{\pi}{4a|b|} \left(\frac{2}{1 + \sqrt{1 - b^{-4}(0,72 - 0,62a^{1,43})}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.29)$$

En el caso de transiciones tipo NT se puede definir una probabilidad de transmisión total haciendo un símil a un problema de tunelaje en mecánica cuántica. Para este rango de energías la probabilidad de transmisión es

$$P_{12} = \frac{4 \cos^2(\sigma_{ZN} - \phi_S)}{4 \cos^2(\sigma_{ZN} - \phi_S) + \frac{p_{ZN}^2}{1 - p_{ZN}}} \quad (5.30)$$

σ_{ZN} , δ_{ZN} y ϕ_S se definen como

$$\begin{aligned} \delta_{ZN} &= \frac{\pi}{16ab} \frac{\sqrt{6 + 10\sqrt{1 - b^{-4}}}}{1 + \sqrt{1 - b^{-4}}} \\ \sigma_{ZN} &= \int_{T_1}^{T_2} K_2(R) dR \\ \phi_S &= -\frac{\delta_{ZN}}{\pi} + \frac{\delta_{ZN}}{\pi} \ln\left(\frac{\delta_{ZN}}{\pi}\right) - \arg\Gamma\left(i\frac{\delta_{ZN}}{\pi}\right) - \frac{\pi}{4} \end{aligned} \quad (5.31)$$

La probabilidad de transmisión presenta un fenómeno interesante con esta forma y es el de completa reflexión. Esto se da ya que P_{12} se hace cero si $\sigma_{ZN} - \phi_S = (n + \frac{1}{2})\pi$ y

en estos puntos se da una reflexión completa.

Vamos a asumir que las coordenadas R_b y R_t son iguales en la figura 5.3. En este caso para energías menores a $E_t = E_b$ tenemos nuevas definiciones de las fases introducidas, estas son

$$\begin{aligned}\delta_{ZN} &= \int_{T_1^l}^{T_2^r} |K_1(R)| dR \\ \sigma_{ZN} &= \frac{\pi}{16a|b|} \frac{\sqrt{6 + 10\sqrt{1 - b^{-4}}}}{1 + \sqrt{1 - b^{-4}}}\end{aligned}\quad (5.32)$$

Notamos que las definiciones de σ_{ZN} y δ_{ZN} a comparación del caso $E \geq E_b$ simplemente se voltearon y se les añadió el valor absoluto en los términos que pueden ser negativos. La probabilidad de transmisión es igual a

$$P_{12} = \frac{B(\frac{\sigma_{ZN}}{\pi})e^{-2\delta_{ZN}}}{(1 + 0,25B(\frac{\sigma_{ZN}}{\pi})e^{-2\delta_{ZN}})^2 + B(\frac{\sigma_{ZN}}{\pi})e^{-2\delta_{ZN}}}\quad (5.33)$$

Esta ecuación cuando a^2 tiende a cero nos lleva a la probabilidad de transmisión en una barrera de potencial

$$P_{12} = \frac{e^{-2\delta_{ZN}}}{1 + e^{-2\delta_{ZN}}}\quad (5.34)$$

En resumen presentamos tres metodologías para la evaluación de la probabilidad de transición. Dentro de estas tenemos dos posibles tipos de cruce. El primero asume que los gradientes tienen el mismo signo y se les conoce como cruces tipo Landau-Zener ($F_1 F_2 > 0$). El segundo caso se da cuando los gradientes tienen signos opuestos y se les denomina cruces tipo tunelaje no adiabático ($F_1 F_2 < 0$). Las ecuaciones de Landau-Zener y de acoplamiento débil son utilizadas para ambos tipos de cruce mientras Zhu-Nakamura presenta ecuaciones específicas para cada caso. En cuanto a la energía la ecuación de Landau-Zener está definida solo para energías mayores a la del punto de cruce a diferencia de las ecuaciones de acoplamiento débil y de Zhu-Nakamura. Tanto acoplamiento débil como Zhu-Nakamura toman en cuenta efectos cuánticos como el tunelaje y la interferencia de las rutas de reacción.

5.3. Cinética en transiciones no adiabáticas: Teoría del estado de transición no adiabática

El estudio cinético de las transiciones no adiabáticas se realiza mediante la teoría del estado de transición no adiabática (NA-TST). En esta asumimos que el cruce entre sistemas de distinta multiplicidad ocurre en el mínimo de la superficie de cruce (MECP). Según NA-TST podemos escribir la constante de velocidad microcanónica para una reacción unimolecular como

$$k(E) = \frac{N_{MECP}^*(E)}{h\rho_R(E)}\quad (5.35)$$

Donde h es la constante de Planck y $\rho_R(E)$ es la densidad de estados rovibracionales de los reactivos. $N_{MECP}^*(E)$ es el número de estados rovibracionales efectivos del MECP

definido por [57]

$$\begin{aligned} N_{MECP}^*(E) &= \int_0^E \rho_{MECP}(E - \epsilon) P_{trans}(\epsilon) d\epsilon \\ &= \int_0^{E_{MECP}} \rho_{MECP}(E - \epsilon) P_{trans}(\epsilon) d\epsilon + \int_{E_{MECP}}^E \rho_{MECP}(E - \epsilon) P_{trans}(\epsilon) d\epsilon \end{aligned} \quad (5.36)$$

ϵ es la energía en la coordenada de reacción que es ortogonal a la superficie de cruce, E es la energía interna del sistema y $\rho_{MECP}(E - \epsilon)$ es la densidad de estados rovibracionales del MECP, esta aparece como $E - \epsilon$ pues descarta el movimiento en la coordenada de reacción. Además P_{trans} es la probabilidad de transición que puede tener varias formas dependiendo del esquema de cálculo, por ejemplo, usando las fórmulas de Landau-Zener o de acoplamiento débil (WC). Es importante notar la separación que se realizó en la integral de 5.36. Separamos la energía de tal forma que se tiene una contribución por tunelaje con energías acotadas por $0 < E < E_{MECP}$. Si ignoramos el tunelaje N_{MECP}^* es igual a $\int_{E_{MECP}}^E \rho_{MECP}(E - \epsilon) P_{trans}(\epsilon) d\epsilon$.

Deseamos transformar esta constante de velocidad del ensamble microcanónico ($k(E)$) al ensamble canónico ($k(T)$). La expresión necesaria para esto es

$$k(T) = \int_0^\infty P(E, T) k(E) dE \quad (5.37)$$

$P(E, T)$ es la distribución de energías internas que en términos de las densidades de estados de los reactivos queda como

$$P(E, T) = \frac{\rho_R(E) e^{-\beta E}}{\int_0^\infty \rho_R(E) e^{-\beta E}} = \frac{\rho_R(E) e^{-\beta E}}{Q_R(T)} \quad (5.38)$$

Donde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ y $Q_R(T)$ es la función de partición de los reactivos. La constante de velocidad canónica entonces es

$$k(T) = \frac{1}{h Q_R(T)} \int_0^\infty N_{MECP}^*(E) e^{-\beta E} dE \quad (5.39)$$

La integral que aparece en esta expresión es la transformada de Laplace del número efectivo de estados N_{MECP}^* . El resultado que se obtiene aquí dependerá de el método utilizado para evaluar la probabilidad de transición y si se considera tunelaje o no [62]. Por ejemplo, en el caso de Landau-Zener ignoramos el tunelaje y la probabilidad de transición está dada por $1 - p_{LZ}$ para un paso sencillo y por $1 - p_{LZ} + p_{LZ}(1 - p_{LZ}) \approx 2(1 - p_{LZ})$ para doble paso. Ahora para avanzar tomemos en cuenta que para una transformada de Laplace se cumple [62]

$$\mathcal{L} \left(\int_0^E f_1(x) f_2(E - x) dx \right) = \mathcal{L}(f_1(x)) \mathcal{L}(f_2(x)) \quad (5.40)$$

Entonces $k(T)$ queda como

$$k(T) = \frac{1}{h Q_R(T)} \int_0^\infty \rho_{MECP}(\epsilon) e^{-\beta \epsilon} d\epsilon \times \int_0^\infty P_{trans}(\epsilon) e^{-\beta \epsilon} d\epsilon \quad (5.41)$$

5.3. CINÉTICA EN TRANSICIONES NO ADIABÁTICAS: TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN NO ADIABÁTICA

La primera integral es la función de partición del MECP y la ecuación finalmente queda como

$$k(T) = \frac{Q_{MECP}(T)}{hQ_R(T)} \int_0^\infty P_{trans}(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \quad (5.42)$$

Ahora para obtener la forma explícita vamos a tomar el caso cuando $p_{LZ} \rightarrow 0$, aquí la probabilidad de transición tiende a 1 para cualquier valor de energía $E > E_{MECP}$ y 0 para el resto de energías. En este caso la probabilidad de transición se aproxima a una función escalón H en $E = E_{MECP}$. La transformada de Laplace de esta función nos lleva a

$$\int_0^\infty H(\epsilon - E_{MECP}) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \frac{e^{-\beta E_{MECP}}}{\beta} \quad (5.43)$$

Con lo que la constante canónica queda

$$k(T) = \frac{Q_{MECP}(T)}{hQ_R(T)} k_B T e^{-\beta E_{MECP}} \quad (5.44)$$

Que es idéntica a la ecuación en teoría del estado de transición

$$k(T) = \frac{Q_{TS}(T)}{hQ_R(T)} k_B T e^{-\beta E_{TS}} \quad (5.45)$$

Para cualquier otro caso la ecuación canónica queda como

$$k(T) = \Gamma(T) \frac{Q_{MECP}(T)}{hQ_R(T)} e^{-\beta E_{MECP}} \quad (5.46)$$

donde el factor $\Gamma(T)$ depende de la expresión de la probabilidad de transición.

Utilizando la probabilidad de transición de doble paso para la fórmula de Landau-Zener $P_{trans} \approx 2(1-p_{LZ})$ y expandiendo en una serie de Taylor a primer orden llegamos a que la transformada de Laplace es [62]

$$\mathcal{L}(P_{trans}^{LZ}) = \sqrt{k_B T} e^{E_{MECP}/k_B T} \frac{\pi^{3/2} s}{2\sqrt{\epsilon_0}} \quad (5.47)$$

siendo

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= \frac{\Delta G}{2GH_{SO}} \\ s &= \frac{4H_{SO}^{3/2}}{\hbar} \left(\frac{\mu}{G\Delta G} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (5.48)$$

Con lo que llegamos a que la constante de velocidad de Landau-Zener es

$$k^{LZ}(T) = \sqrt{k_B T} \frac{Q_{MECP}(T)}{hQ_R} \frac{\pi^{3/2} s}{2\sqrt{\epsilon_0}} e^{E_{MECP}/k_B T} \quad (5.49)$$

Por otra parte para la probabilidad de transición de acoplamiento débil tenemos que la constante de velocidad es [62]

$$k^{WC}(T) = \frac{Q_{MECP}(T)}{hQ_R(T)} \sqrt{k_B T} e^{E_{MECP}/k_B T} \times \frac{\pi^{3/2} s}{2\sqrt{\epsilon_0}} \left(1 + \frac{1}{2} e^{\frac{1}{12s^2(k_B T \epsilon_0)^3}} \right) \quad (5.50)$$

Con esto lo único que nos hace falta para poder obtener la constante de velocidad son las funciones de partición Q_{MECP} y Q_R . Para moléculas asimétricas la función de partición se puede tomar como el producto de las funciones de partición vibracionales y rotacionales

$$\begin{aligned}
 Q_{tot} &= Q_{vib}Q_{rot} \\
 Q_{vib}(T) &= \prod_i (1 - e^{-h\beta\nu_i})^{-1} \\
 Q_{rot}(T) &= \frac{8\pi^2(2\pi k_B T)^{3/2}}{h^3} (l_x l_y l_z)^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{5.51}$$

donde ν_i son las frecuencias vibracionales y l_i son los momentos de inercia de la molécula. La función de partición vibracional emplea la aproximación de osciladores armónicos mientras la función de partición rotacional es la utilizada usualmente para moléculas asimétricas no lineales. Estas cantidades se pueden obtener de un análisis vibracional en prácticamente cualquier programa de química cuántica. El análisis para la función de partición de los reactivos es trivial, se tienen $3N - 6$ frecuencias y no puede haber frecuencias imaginarias ya que estamos en un mínimo. En cambio para la función de partición del MECP surge una complicación, como no es un punto estacionario de la PES entonces el análisis vibracional estándar no es válido ya que tenemos dos hessianos, H_1 y H_2 interactuando en el punto de cruce y debemos de proyectar las coordenadas a la superficie de cruce [19]. El MECP sí es un mínimo en la superficie de cruce de dimensión $3N - 7$ [25, 63] por lo que obtendremos un hessiano con $3N-7$ frecuencias. Esto nos lleva a definir un hessiano efectivo H'_{ef}

$$H'_{ef} = \frac{|G_1|H_2 \pm |G_2|H_1}{\Delta G}
 \tag{5.52}$$

G_i son los gradientes en cada una de las superficies adiabáticas, estas son equivalentes a las F introducidas en la sección anterior. Sin embargo, cambiamos la notación para diferenciar entre NA-TST y las probabilidades de transición. El signo más se usa para $G_1 G_2 < 0$ y el menos para $G_1 G_2 > 0$, es decir para transiciones tipo NT y LZ respectivamente. Este hessiano H'_{ef} todavía contiene los $3N - 6$ grados de libertad vibracionales por lo que falta proyectar fuera la superficie de la coordenada de reacción. El hessiano proyectado queda como

$$H_{ef} = \left(1 - \frac{\Delta G}{|\Delta G|}\right) H'_{ef} \left(1 - \frac{\Delta G}{|\Delta G|}\right)
 \tag{5.53}$$

Este hessiano final es diagonalizado para obtener las $3N - 7$ frecuencias armónicas en la superficie de cruce. Además sirve para analizar si hemos encontrado o no el MECP. Para este punto se debe de cumplir que no existan frecuencias imaginarias en las $3N - 7$ obtenidas con el hessiano proyectado H_{ef} . De otra forma estamos en un punto de silla o un punto no estacionario en la superficie de cruce. Esto es solamente relevante para el uso de NA-TST ya que se basa en encontrar el MECP. De cualquier forma en distintos puntos de la superficie de cruce se puede dar la transición además de que puede suceder antes o después de este punto de cruce.

5.3. CINÉTICA EN TRANSICIONES NO ADIABÁTICAS: TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN NO ADIABÁTICA

Es importante incluir el tunelaje en las expresiones de la constante de velocidad ya que de otra forma estaríamos subestimando las constantes de velocidad y, con ello, alterando las poblaciones de los estados. Dependiendo de la altura de la barrera, la contribución por tunelaje será más o menos importante. Hay que notar que la constante de velocidad obtenida, inclusive con tunelaje, subestimarán la constante de velocidad real ya que no tomamos en cuenta todos los puntos de cruce energéticamente disponibles a una temperatura T .

Notemos las diferencias entre la teoría del estado de transición de Eyring, Evans y Polanyi (TST) y la teoría NA-TST. La teoría de Eyring se basa en tres principios fundamentales [64]. Las constantes de velocidad pueden ser calculadas estudiando únicamente el complejo activado que se encuentra en un punto de silla de la PES, el complejo activado está en un estado de cuasiequilibrio con los reactivos y el movimiento del sistema en el punto de silla puede ser tratado como un movimiento traslacional a través de una coordenada de reacción.

Estos principios son equivalentes a decir que la probabilidad de transición de reactivos a productos es uno para todas las energías mayores a la del estado de transición y cero para antes de ésta, esto describe el movimiento a través de una barrera donde al alcanzar el estado de transición el movimiento traslacional nos llevará a los productos. En NA-TST esto no es así. Las probabilidades de transición son distintas ya que el cambio de estados electrónicos sucede previo al rearreglo nuclear. La forma de la probabilidad de transición es la que define las constantes de velocidad para cada una de estas teorías.

Capítulo 6

Resultados

6.1. Estructura fina en hidruros representativos

En el esquema no relativista las funciones de onda pueden ser caracterizadas por los eigenvalores del operador \hat{S}^2 ya que este conmuta con el hamiltoniano. Las funciones propias de \hat{S}^2 con valor propio $s(s + 1)$ son degeneradas en $2s + 1$ y se les llama multipletes de espín. Experimentalmente el espectro electrónico de estos estados multiplete muestra que no son degenerados. La separación entre estos estados se llama desdoblamiento de estructura fina, abreviado por sus siglas en inglés, FSS.

Las interacciones de los momentos magnéticos de los electrones genera un desdoblamiento a campo cero, este fenómeno se le conoce como efecto Zeeman anómalo. El principal mecanismo por el que se rompe la simetría de los estados multiplete es el acoplamiento espín-órbita (SO) [48] por lo que la evaluación del FSS requiere el cálculo de los elementos de matriz SO.

En esta tesis, con el fin de calibrar el método para evaluar los elementos de matriz y comparar con trabajos previos y resultados experimentales se estudió el desdoblamiento de estructura fina en hidruros del tipo AH (A=C,O,Na,P,S,Se,Br) entre estados Π degenerados mediante cálculos teóricos en el esquema de DFT con funcionales híbridos, GGA y meta-GGA, (B3LYP [65, 66], PBE [67] y TPSS [68] respectivamente) así como dos métodos post-Hartree-Fock; CCSD y un MP2 incluidos en el programa Gaussian 09 [52]. Para todos los métodos se usaron las bases DGDZVP [69], ccPVTZ y aug-ccPVTZ [70] y se incluyó la contribución relativista escalar por DKH [35, 36]. Los elementos de matriz SO fueron evaluados con el operador hamiltoniano bielectrónico espín-órbita de Breit-Pauli implementado en el código MolSOC [7].

La evaluación del desdoblamiento de estructura fina (FSS) se realiza calculando los elementos de matriz del acoplamiento espín-órbita (SOC) y posteriormente encontrando los eigenvalores de la matriz asociada. Es importante recordar que en todos los casos se usaron estados Π degenerados.

Las matrices asociadas al hamiltoniano espín-órbita (SO) para los estados $^2\Pi$ y $^3\Pi$

son las siguientes:

$$\begin{array}{c}
 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle^1 \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle^1 \quad \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle^2 \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle^2 \\
 \begin{array}{c}
 {}^1\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \\
 {}^1\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \\
 {}^2\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \\
 {}^2\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} |
 \end{array}
 \left| \begin{array}{cccc}
 {}^1E - \epsilon & 0 & x & 0 \\
 0 & {}^1E - \epsilon & 0 & -x \\
 -x & 0 & {}^2E - \epsilon & 0 \\
 0 & x & 0 & {}^2E - \epsilon
 \end{array} \right.
 \end{array} \quad (6.1)$$

$$\begin{array}{c}
 | 1, 1 \rangle^1 \quad | 1, 0 \rangle^1 \quad | 1, -1 \rangle^1 \quad | 1, 1 \rangle^2 \quad | 1, 0 \rangle^2 \quad | 1, -1 \rangle^2 \\
 \begin{array}{c}
 {}^1\langle 1, 1 | \\
 {}^1\langle 1, 0 | \\
 {}^1\langle 1, -1 | \\
 {}^2\langle 1, 1 | \\
 {}^2\langle 1, 0 | \\
 {}^2\langle 1, -1 |
 \end{array}
 \left| \begin{array}{cccccc}
 {}^1E - \epsilon & 0 & 0 & x & 0 & 0 \\
 0 & {}^1E - \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & {}^1E - \epsilon & 0 & 0 & -x \\
 -x & 0 & 0 & {}^2E - \epsilon & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & {}^2E - \epsilon & 0 \\
 0 & 0 & x & 0 & 0 & {}^2E - \epsilon
 \end{array} \right.
 \end{array} \quad (6.2)$$

En ambos casos 1E y 2E son las energías adiabáticas de los estados 1 y 2 respectivamente (que son iguales al ser degeneradas), x es el elemento de matriz espín-órbita y ϵ es el valor propio que nos da el desdoblamiento de estructura fina. Los valores propios de las matrices son los correspondientes a los estados no adiabáticos del sistema. En el caso del doblete el valor propio de la matriz es $E_{\pm} = E \pm |x|$ y en el caso del triplete es $E_{\pm} = E \pm 2|x|$.

Los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla 6.1. Un detalle interesante se presenta en el NaH^- ya que los resultados cambian mucho dependiendo de la base. Al utilizar las bases de Dunning (cc-PVTZ y aug-cc-PVTZ) se obtiene que el FSS es diez veces menor al obtenido con la base DGDZVP. El resultado de las bases cc-PVTZ y aug-cc-PVTZ es consistente con el resultado obtenido por el método SBK mientras que el de la base DGDZVP coincide con el reportado por Russo et al [50].

Para el dímero OH la transición que produce estados degenerados cambia con la base. Con la base DZVP la transición es de los orbitales moleculares $\alpha - 5$ a $\alpha - 7^1$ mientras que al usar las bases de Dunning la transición correcta es de los orbitales moleculares $\beta - 4$ a $\beta - 5^1$. Esto es debido a que dependiendo de cada base la simetría de los orbitales moleculares iniciales cambia por lo que se deben de elegir los orbitales con la simetría correcta.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 6.1 se puede decir de forma general que para los métodos DFT el porcentaje de error promedio con respecto al experimento en las distintas bases sigue la siguiente tendencia:

$$DZVP > aug - cc - PVTZ > cc - PVTZ$$

Por otra parte de los métodos DFT estudiados el que presenta la menor desviación estándar en los porcentajes de error es el funcional TPSS. En general los métodos DFT tuvieron un buen desempeño con porcentajes de error promedio menores al 5 % contra el experimento. En cuanto a los métodos post-HF se muestra un mejor desempeño que los DFT únicamente con la base DZVP.

¹Los orbitales moleculares están separados según la función propia del operador de espín. α y β se refieren a $S = \frac{1}{2}$ y $S = -\frac{1}{2}$ respectivamente. El número indica el número del orbital molecular.

Método	B3LYP			TPSS			MP2/CCSD			PBE			Exp. ¹	
	Base	DZVP	aug-cc-PVTZ	cc-PVTZ	DZVP	aug-cc-PVTZ	cc-PVTZ	DZVP	aug-cc-PVTZ	cc-PVTZ	DZVP	aug-cc-PVTZ		cc-PVTZ
CH	FSS (cm-1)	30.44	29.02	29.22	30.58	28.68	28.87	30.62	27.59	27.68	30.24	28.16	28.34	27.95
	%Error	8.92	3.83	4.54	9.41	2.61	3.30	9.54	1.30	0.98	8.19	0.75	1.41	
OH	FSS (cm-1)	142.98	134.57	136.83	143.76	133.64	135.79	137.58	128.73	130.53	143.45	132.74	134.78	139.21
	%Error	2.71	3.33	1.71	3.27	4.00	2.46	1.17	7.53	6.24	3.05	4.65	3.18	
NaH ⁻	FSS (cm-1)	21.18	0.58	1.89	20.01	0.44	1.64	17.04	0.25	1.33	19.97	0.49	1.69	
	%Error													
PH ⁺	FSS (cm-1)	321.98	296.52	296.00	325.84	293.64	293.22	310.52	271.34	270.80	321.25	287.68	287.22	295.94
	%Error	8.80	0.20	0.02	10.10	0.78	0.92	4.93	8.31	8.49	8.55	2.79	2.95	
SH	FSS (cm-1)	393.52	365.13	368.64	395.97	361.20	364.07	376.41	335.91	339.16	393.36	357.78	360.78	376.96
	%Error	4.39	3.14	2.21	5.04	4.18	3.42	0.15	10.89	10.03	4.35	5.09	4.29	
SeH	FSS (cm-1)	1877.06	1691.08	1692.78	1898.06	1689.31	1691.93	1832.88	1577.10	1578.76	1877.06	1657.03	1659.35	1815.00
	%Error	3.42	6.83	6.73	4.58	6.92	6.78	0.98	13.11	13.02	3.42	8.70	8.58	
BrH ⁻	FSS (cm-1)	2779.84	2523.16	2518.85	2806.92	2524.56	2522.11	2700.01	2363.77	2361.49	2777.04	2484.35	2481.62	2652.80
	%Error	4.79	4.89	5.05	5.81	4.83	4.93	1.78	10.90	10.98	4.68	6.35	6.45	
%Error promedio		5.51	3.70	3.38	6.37	3.89	3.63	3.09	8.67	8.29	5.37	4.72	4.48	
SD %Error		2.70	2.19	2.48	2.76	2.07	2.02	3.56	4.13	4.25	2.40	2.76	2.61	

Tabla 6.1: Desdoblamiento de estructura fina de hidruros representativos. Los porcentajes de error mostrados son con respecto a los valores experimentales. Para el NaH⁻ no hay valores experimentales, los valores reportados son para el método SBK 21.95cm⁻¹ y para DFT 2.87cm⁻¹ [50].

Con este estudio obtuvimos resultados consistentes con lo reportado experimentalmente y con menores porcentajes de error que métodos teóricos previos con DFT [50]. Con la metodología establecida podemos proceder con el estudio del Al_6 que es el sistema de interés para este trabajo.

6.2. Transiciones $S \longleftrightarrow T$ en Al_6

En estudios recientes de nuestro grupo se ha mostrado que en cúmulos de Al_6 existe una competencia entre singulete y triplete ya que dichas superficies de energía potencial comparten la misma ventana de energía a una temperatura finita [1]. Dicho estudio sugiere que existe una probabilidad de que ocurran transiciones entre singulete y triplete mediadas por un mecanismo espín-órbita.

La descripción de transiciones entre estados de distinta multiplicidad en cúmulos metálicos permite explicar el cambio de las propiedades magnéticas del cúmulo así como el cambio de su reactividad frente a su posible aplicación en catálisis. Es de particular interés en Al_6 la evidencia experimental obtenida por Cox et al. [2] que muestra mediante experimentos Stern-Gerlach la presencia de un momento magnético sugiriendo un estado triplete. Los estudios teóricos con respecto al estado fundamental muestran un estado singulete en métodos post-HF mientras que con métodos DFT el estado fundamental no queda claro [1]. Sin embargo el estudio con dinámicas moleculares Born-Oppenheimer (BOMD) empleando funcionales DFT es consistente con una mezcla termodinámica a temperatura finita [1].

Con el fin de estudiar las transiciones de espín en Al_6 en el esquema de la teoría del estado de transición no adiabático (NA-TST) buscamos los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial (PES); se presentan primero los mínimos de la superficie y posteriormente los estados de transición. Para todos los casos se buscó la coordenada intrínseca de reacción (IRC) para observar el comportamiento de la PES alrededor de estos puntos. Posteriormente se buscaron los puntos de cruce de mínima energía (MECP) partiendo de geometrías donde encontramos que la energía de los estados singulete y triplete son prácticamente iguales. Finalmente con estos puntos de cruce evaluamos los elementos de matriz espín-órbita y las probabilidades de transición para obtener la cinética de la conversión entre singulete y triplete.

6.2.1. Mínimos de la superficie de energía potencial

Para los cúmulos de Al_6 los cálculos de estructura electrónica fueron realizados con el funcional TPSS y las bases aug-cc-PVTZ y cc-PVTZ usando una malla de integración ultrafina, que contiene 99 capas radiales y 590 puntos angulares por capa, implementados en el programa Gaussian 09 [52]. Se eligió este funcional debido a que presenta menores porcentajes de error en la evaluación de los elementos de matriz SO como se mostró anteriormente. Además dentro de los métodos DFT es el que presenta menor desviación en las energías de cohesión con respecto a CCSD(T)/QZVP en cúmulos de aluminio [1, 71].

Se buscaron mínimos en las superficies de singulete y triplete. Para el estado singulete con la base cc-PVTZ se estudió una función de onda restringida en el esquema

de Kohn-Sham (RKS) y una no restringida (UKS). Para este último se utilizó una mezcla de orbitales HOMO y LUMO como orbitales moleculares de partida con el fin de romper la degeneración de espín.

aug-cc-PVTZ	M1	M3
$^1g_{gs}$	-1454.7329	-1454.7199
$^3g_{gs}$	-1454.7192	-1454.7333

cc-PVTZ	M1	M1-UKS	M3
$^1g_{gs}$	-1454.7312	-1454.7312	-1454.7183
$^3g_{gs}$	-1454.7176	-1454.7277	-1454.7316

Tabla 6.2: Energías electrónicas en au en los mínimos de la PES al nivel TPSS/cc-PVTZ y TPSS/aug-cc-PVTZ. $^1g_{gs}$ corresponde al mínimo del singulete y $^3g_{gs}$ al mínimo del triplete². M1 corresponde al singulete, M1-UKS es el singulete no restringido y M3 indica un estado triplete.

Los resultados de la tabla 6.2 muestran el triplete como el estado fundamental, lo cual es consistente con lo reportado anteriormente [1]. Las estructuras encontradas se muestran en la figura 6.1. Hay que notar que ambas estructuras presentan geometrías muy parecidas derivadas de un octaedro ligeramente distorsionado. La estructura² de $^3g_{gs}$ tiende a un arreglo octahédrico con una ligera distorsión en el eje mientras que en $^1g_{gs}$ dicha distorsión es más pronunciada como se puede observar en la figura 6.1. Las distancias de enlace en $^1g_{gs}$ mostradas con líneas sólidas son de $2,57\text{Å}$, el resto son de $2,95\text{Å}$. Para $^3g_{gs}$ los enlaces mostrados con líneas sólidas tienen una distancia de $2,56\text{Å}$, los de las líneas punteadas son de $2,90\text{Å}$ y la distancia entre los átomos del eje y los del plano es de $2,726\text{Å}$.



Figura 6.1: a) Geometría del mínimo de la PES singulete. b) Geometría del mínimo de la PES triplete.

²La notación para cada geometría indica la multiplicidad de espín como superíndice. El subíndice indica si la geometría corresponde a un mínimo (gs) o un estado de transición (TS). Para los estados singulete se agregará cuando sea necesario una U en el subíndice para identificar una función UKS y una R para RKS. Para los puntos de cruce se usará la notación g_{CP-i} donde i es el número del punto de cruce encontrado.

6.2.2. Estados de transición

A partir de este punto limitamos el estudio teórico al método TPSS/cc-PVTZ. Con las estructuras encontradas para cada estado de transición se realizaron cálculos de punto simple en las multiplicidades de interés. La tabla 6.3 muestra las energías encontradas para los mínimos en singulete y triplete ($^1g_{gs}$ y $^3g_{gs}$ respectivamente) así como las de los estados de transición en singulete restringido, singulete no restringido y triplete ($^1g_{TS-R}$, $^1g_{TS-U}$, $^3g_{TS}$ respectivamente).

cc-PVTZ	M1	M1-UKS	M3
$^1g_{gs}$	-1454.7312	-1454.7312	-1454.7183
$^3g_{gs}$	-1454.7176	-1454.7277	-1454.7316
cc-PVTZ	M1	M1-UKS	M3
$^1g_{TS-R}$	-1454.7217	-1454.7242	-1454.7217
$^1g_{TS-U}$	-1454.7177	-1454.7292	-1454.7316
$^3g_{TS}$	-1454.7173	-1454.7316	-1454.7304

Tabla 6.3: Energías electrónicas en hartree en los distintos puntos estacionarios de la PES con el método TPSS/cc-PVTZ.

De la tabla 6.3 notamos que el estado de transición $^1g_{TS-R}$ es un punto de cruce de la PES ya que tiene la misma energía para el estado singulete restringido que para el triplete como se observa en la figura 6.2. Además es importante notar que en la geometría de $^1g_{TS-U}$ las energías del singulete y del triplete se invierten. En este punto la energía del singulete es mayor que la del triplete contrario a lo observado en $^1g_{gs}$. Esto implica que en la superficie que conecta $^1g_{gs}$ con $^1g_{TS-U}$ debe de existir un punto de cruce como se muestra en la figura 6.3.

A partir de cada estado de transición (TS) se obtuvo la coordenada intrínseca de reacción (IRC) que conecta el TS con el mínimo de la superficie correspondiente. En todos los casos el IRC tiene forma simétrica, es decir, cualquiera de los caminos tomados por el IRC lleva a la estructura del mínimo. Debido a esto sólo se muestra la mitad de la trayectoria. En cada punto del IRC se realizó un cálculo de punto simple en las multiplicidades a estudiar para evaluar la forma de la PES alrededor de estos puntos.

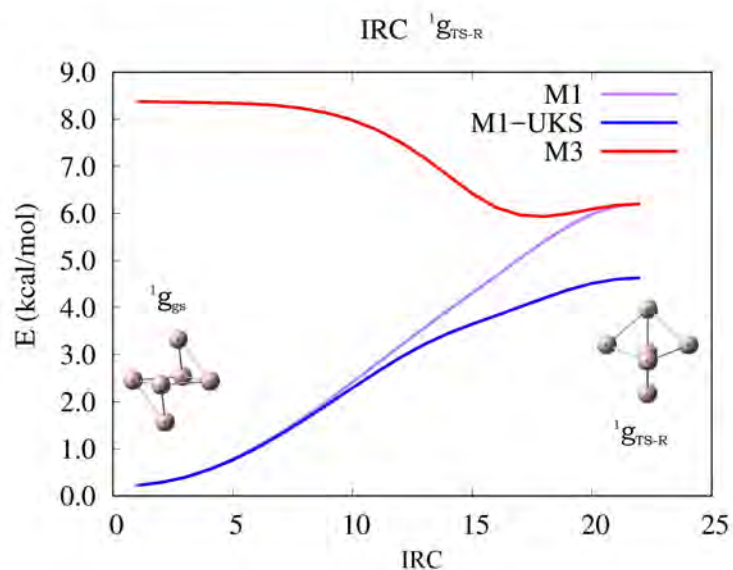


Figura 6.2: Coordenada intrínseca de reacción del estado de transición singlete RKS al nivel TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. $^1g_{gs}$ es la geometría del mínimo en singlete y $^1g_{TS-R}$ es la geometría del estado de transición en singlete restringido. M1 y M1-UKS corresponden a singlete restringido y no restringido respectivamente y M3 a triplete. El tamaño del paso en el IRC es de 0.05 au.

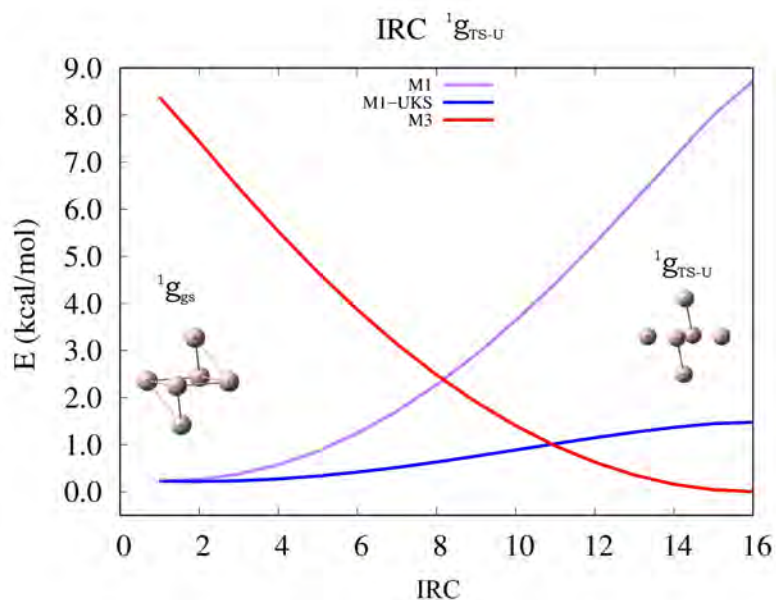


Figura 6.3: Coordenada intrínseca de reacción del estado de transición singlete UKS al nivel TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. $^1g_{gs}$ es la geometría del mínimo en singlete y $^1g_{TS-U}$ la geometría del estado de transición singlete UKS. M1 y M1-UKS corresponden a singlete restringido y no restringido, respectivamente, y M3 al triplete. El tamaño del paso en el IRC es de 0.05 au.

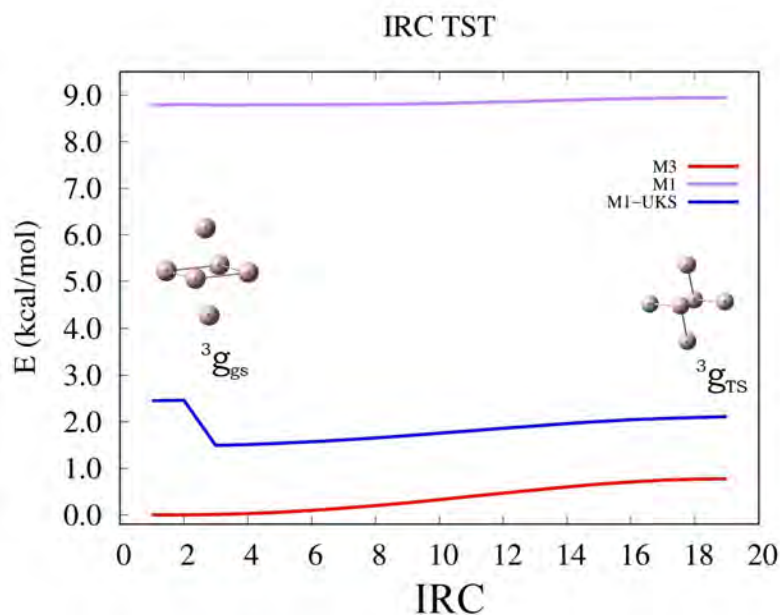


Figura 6.4: Coordenada intrínseca de reacción del estado de transición en triplete al nivel TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. ${}^3g_{gs}$ es la geometría del mínimo en triplete y ${}^3g_{TS}$ es la geometría del estado de transición triplete. M1 y M1-UKS corresponden a singulete restringido y no restringido respectivamente Y M3 corresponde al triplete. El tamaño del paso en el IRC es de 0.05 au.

En general las estructuras obtenidas están cercanas a una geometría octahédrica con distintas distorsiones donde cuatro átomos están aproximadamente en un mismo plano y dos átomos en el eje de rotación perpendicular a dicho plano. Los puntos estacionarios más cercanos a una geometría octahédrica son ${}^3g_{gs}$ y ${}^1g_{TS-U}$, estos son similares estructuralmente y se encuentran muy cercanos en energía a tan solo $1.49 \frac{kcal}{mol}$. Para estos compuestos se presenta una distorsión en el plano del octaedro y una ligera elongación en el eje. Por otra parte las estructuras ${}^1g_{gs}$ y ${}^1g_{TS-R}$ difieren de un octaedro principalmente por el eje vertical ya que en ${}^1g_{gs}$ este está ligeramente inclinado respecto al plano mientras que en ${}^1g_{TS-R}$ se encuentra desplazado hacia uno de los lados del plano.

Son de particular interés los puntos de la PES en los que se encuentran cercanas las energías de los estados singulete (ya sea RKS o UKS) y triplete. En la figura 6.2 correspondiente al IRC de ${}^1g_{TS-R}$ se observa que la diferencia de energía disminuye conforme la geometría se acerca a la del estado de transición. Para la superficie correspondiente a ${}^1g_{TS-U}$ mostrada en la figura 6.3 se encuentran dos puntos de cruce entre singulete y triplete, uno en UKS y otro en RKS. Ambos puntos tienen energías relativas bajas con respecto a la energía de ${}^3g_{gs}$. En cuanto la superficie de ${}^3g_{TS}$, mostrada en la figura 6.4, los estados M1 y M1-U mantienen una diferencia de energía casi constante con el triplete.

Las trayectorias de los estados de transición ${}^1g_{TS-R}$ y ${}^1g_{TS-U}$ (figuras 6.2 y 6.3 respectivamente) muestran algunos puntos que pertenecen a la superficie de cruce en-

tre singulete y triplete. Son de particular interés los puntos de cruce mostrados en la figura 6.3 que corresponde al IRC ${}^1g_{TS-U}$ ya que, al tener energías relativas bajas, podrían estar cercanos a un punto de cruce de mínima energía.

Los puntos en los que la PES singulete y triplete se cruzan muestran que distintas estructuras presentan estados de distinta multiplicidad degenerados. Como se discutió anteriormente la aproximación adiabática empieza a fallar cuando la diferencia de energía entre los estados disminuye. Estos puntos de cruce sin embargo no son necesariamente los de menor energía. La superficie de cruce entre dos superficies N dimensionales es en general de dimensión $N - 1$. Donde N es el número de grados de libertad del sistema. Este caso se cumple para estados que provienen de distintos grupos puntuales y sin incluir el efecto espín-órbita [55]. A pesar de que podríamos pensar que este caso es la generalidad para cualquier tipo de intersecciones para el acoplamiento espín-órbita la dimensión de la superficie de cruce es menor.

La trayectoria en la PES que conecta los mínimos de dos estados genera una superficie. Ya que por cada plano g-h posible en la PES tiene que existir una superficie de corte ortogonal a este y nuestro sistema tiene un número par de electrones tenemos que la superficie de corte es de dimensión $N - 2$ como se mencionó en la sección 5.1.1.

El cambio de $N - 1$ a $N - 2$ se da debido a que cada superficie de corte está asociada a un plano g-h [54]. Como tenemos una superficie de dimensión $N - 2$ hay una infinidad de puntos en los que las energías de dos estados electrónicos son degeneradas. En varios puntos de la superficie de cruce existe la probabilidad de pasar de un estado al otro. Sin embargo, es necesario encontrar los mínimos de la superficie de cruce ya que en el esquema de la teoría del estado de transición no adiabática (NA-TST) estos son requeridos para obtener la cinética de la conversión singulete-triplete.

6.2.3. Puntos de cruce de mínima energía

La superficie de cruce de las superficies singulete y triplete puede tener varias intersecciones por lo que se utilizaron varios puntos en donde los valores de energía de dichos estados eran muy cercanos. La presencia de múltiples puntos de cruce indica la existencia de varios mínimos locales en la superficie de cruce por lo que un estudio amplio de los puntos de cruce de mínima energía (MECP) es requerido para asegurar que se tiene el mínimo global.

A partir de las estructuras en las que la diferencia de energía entre singulete y triplete es cercana a cero se buscaron los puntos de cruce de mínima energía (MECP) con el programa GAMESS [51, 72]. Para las estructuras encontradas se realizaron cálculos de punto simple y un análisis vibracional en las distintas multiplicidades para comprobar que se trata de un punto de cruce y caracterizarlo como un punto estacionario de la PES.

Las geometrías encontradas se muestran en la figura 6.5. Las estructuras g_{CP-1} y g_{CP-2} tienen una geometría similar a ${}^1g_{TS-R}$. Esto podría indicar que la superficie de cruce que incluye ${}^1g_{TS-R}$ tiene como MECP alguno de estos puntos. Por otra parte

la estructura g_{CP-3} es cercana a la geometría del triplete, ${}^3g_{gs}$ y g_{CP-4} es cercana a ${}^1g_{gs}$. El hecho de que las estructuras g_{CP-3} y g_{CP-4} sean tan parecidas a la de los estados basales hace evidente la facilidad de la conversión entre estados de distinta multiplicidad para Al_6 , a reserva de la falta de la evaluación de los elementos de matriz espín-órbita y de las constantes de velocidad.

Energía	M1	M1-U	M3	E_{M1-M3}	E_{M1U-M3}
${}^1g_{gs}$	0.228	0.226	8.448	8.220	8.222
${}^3g_{gs}$	8.856	2.473	0.000	-8.856	-2.473
${}^1g_{TS-R}$	6.258	4.670	6.254	-0.004	1.584
${}^1g_{TS-U}$	8.800	1.490	0.004	-8.796	-1.486
${}^3g_{TS}$	9.019	2.108	0.783	-8.236	0.779
g_{CP-1}	6.612	3.794	3.805	-2.807	0.011
g_{CP-2}	6.276	4.691	6.314	0.038	1.624
g_{CP-3}	4.394	1.027	1.022	-3.373	-0.005
g_{CP-4}	2.396	0.669	2.436	0.040	1.767

Tabla 6.4: Energías de los puntos estacionarios y los puntos de cruce de la PES en distintas multiplicidades en kcal/mol al nivel TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del mínimo en la superficie del triplete. Los puntos en negritas corresponden a un estado de transición. Un valor positivo en la energía de excitación vertical indica que el singulete es más estable mientras que uno negativo corresponde a un triplete más estable.

La energía del MECP es asociada a la altura de la barrera para la transición no adiabática entre singulete y triplete. Cada ruta caracterizada por su respectivo MECP es viable, por lo que es importante notar que la transición electrónica puede ocurrir en varios puntos de la PES. En la tabla 6.4 se muestra la energía total referidas a la energía del estado fundamental (${}^3g_{gs}$) y las energías de excitación verticales en los puntos de interés.

Se encontraron cuatro puntos de cruce que podrían corresponder a un mínimo, posteriormente mediante el análisis vibracional de estos se descartaron los puntos de silla. Como vemos de la figura 6.5 los puntos de cruce g_{CP-1} y g_{CP-2} se encuentran muy cercanos en geometría. Ambos presentan el mismo tipo de distorsión sobre el eje perpendicular al plano. Este eje está desplazado hacia uno de los lados del plano. Por otra parte es de llamar la atención que el punto g_{CP-3} se encuentra cercano a la geometría del mínimo en triplete (${}^3g_{gs}$) mientras g_{CP-4} se encuentra cercano al mínimo en singulete (${}^1g_{gs}$). Esto implica que mediante desplazamientos cortos de los mínimos se puede acceder a estos puntos de cruce.

El uso de la teoría del estado de transición no adiabático (NA-TST) requiere del análisis vibracional de los MECP encontrados para asegurar que son mínimos en la superficie de cruce. Esto se realizó con el código GLOWfreq [73] que utiliza la proyección de un hessiano efectivo para obtener las $3N - 7$ frecuencias de vibración de cada punto de cruce. Este código nos proporciona tanto las frecuencias de vibración como los momentos de inercia con lo que podemos obtener la función de partición Q_{MECP} y estimar la constante de velocidad según NA-TST.

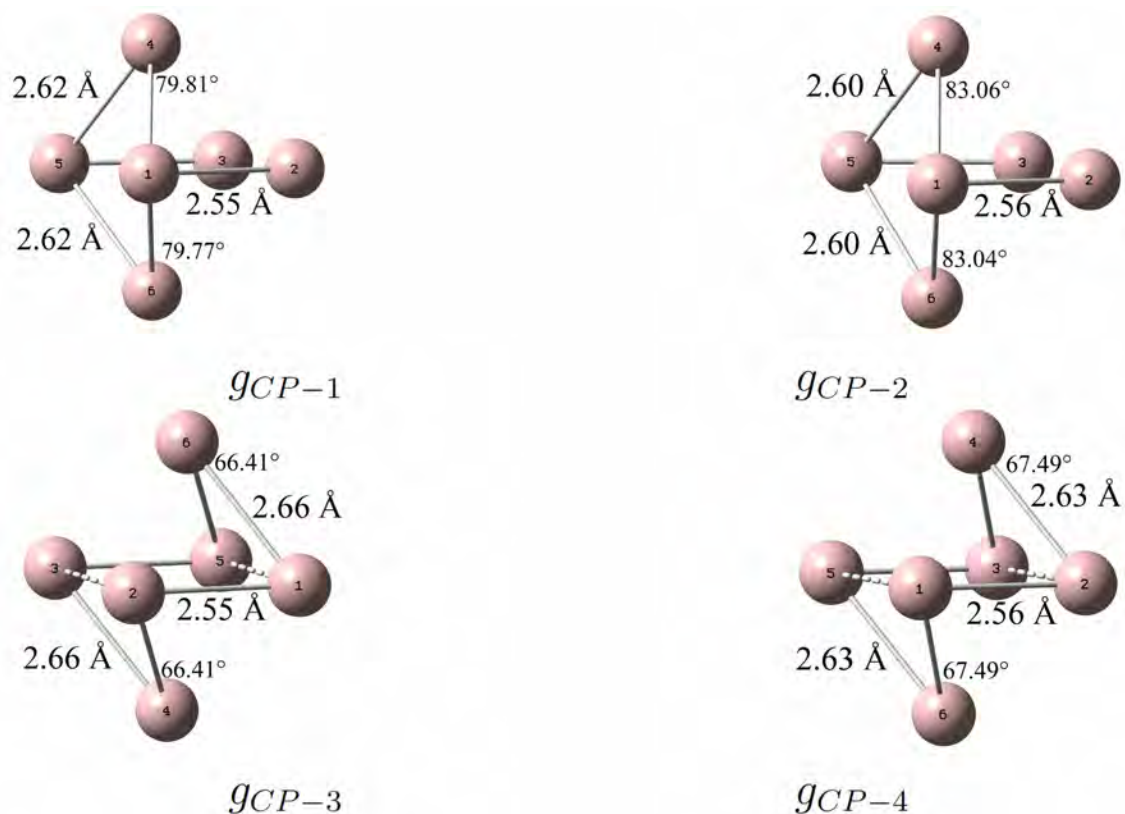


Figura 6.5: Puntos de cruce encontrados. g_{CP-1} y g_{CP-3} corresponden a la superficie del singlete no restringido UKS mientras g_{CP-2} y g_{CP-4} se encuentran en la superficie del singlete RKS. Los puntos g_{CP-3} y g_{CP-4} son los MECP de sus respectivas superficies.

Este análisis mostró que tanto g_{CP-1} como g_{CP-2} no son mínimos en la superficie de cruce ya que tienen al menos una frecuencia imaginaria por lo que se descartaron para este estudio; los puntos de cruce g_{CP-3} y g_{CP-4} no tienen frecuencias imaginarias y son verdaderos MECP. En la tabla 6.5 se muestran las $3N - 7$ frecuencias encontradas para cada punto de cruce.

Modo normal	g_{CP-1}	g_{CP-2}	g_{CP-3}	g_{CP-4}
1	352.246	353.316	338.262	337.635
2	322.343	324.392	306.879	305.536
3	293.910	304.467	272.984	282.404
4	242.770	283.012	270.945	269.349
5	232.487	232.034	232.463	240.155
6	188.172	189.340	209.315	205.789
7	185.197	180.658	192.060	196.195
8	179.720	175.087	185.666	176.299
9	137.718	134.321	155.173	116.957
10	63.750	111.526	94.015	94.152
11	151.121 <i>i</i>	143.040 <i>i</i>	74.748	75.654

Tabla 6.5: Frecuencias de los modos normales de vibración para los puntos de cruce encontrados. Las frecuencias imaginarias están indicadas por la letra i . Las frecuencias se encuentran en cm^{-1} .

Ya que hemos establecido cuáles son los MECP para las distintas PES podemos proponer dos posibles rutas para la transición electrónica entre singulete y triplete. El diagrama mostrado en la figura 6.6 esquematiza las distintas posibilidades para la transición. Se muestran al centro los dos MECP encontrados, g_{CP-3} y g_{CP-4} . A los costados podemos observar los estados de transición encontrados para cada superficie, aquí es claro el cruce forzado para llegar a la geometría de ${}^1g_{TS-U}$ tal y como se observó en la figura 6.3. Es importante mencionar que en este diagrama solamente incluimos los puntos estacionarios de la PES y los MECP, como mostramos en la superficie de cruce hay otras geometrías por las que podría ocurrir la transición que no se esquematizan aquí.

Los puntos de cruce que son un estado de transición en alguna de las PES adiabáticas fueron utilizados para realizar un cálculo de IRC para conectar el punto de cruce con los mínimos, ya sea en singulete o triplete. Esto nos da información sobre los gradientes de cada PES y sobre la forma de la misma. Esta información de la superficie nos permite proponer posibles coordenadas de reacción para la transición, dichas coordenadas de reacción contendrán el *branching plane* del que se habló en el capítulo 5. Los resultados de los IRC y barrido de la PES se muestran en las figuras 6.7-6.11. Dichos IRC, junto con los correspondientes a los estados de transición, describen las rutas propuestas en la figura 6.6.

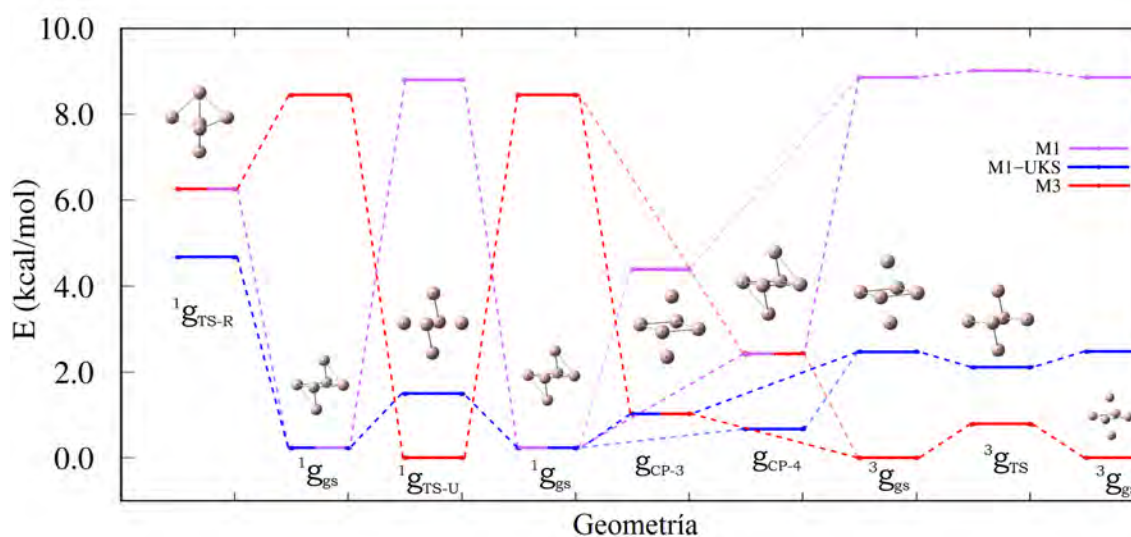


Figura 6.6: Energías relativas de los puntos estacionarios de la PES (GS y TS) y de los MECP. El lado izquierdo muestra los estados de transición (TS) en singulete (${}^1g_{TS-U}$ y ${}^1g_{TS-R}$), el lado derecho los TS en triplete (${}^3g_{TS}$) y al centro se muestran los dos mecanismos propuestos para la transición de espín a través de los MECP g_{CP-3} y g_{CP-4} .

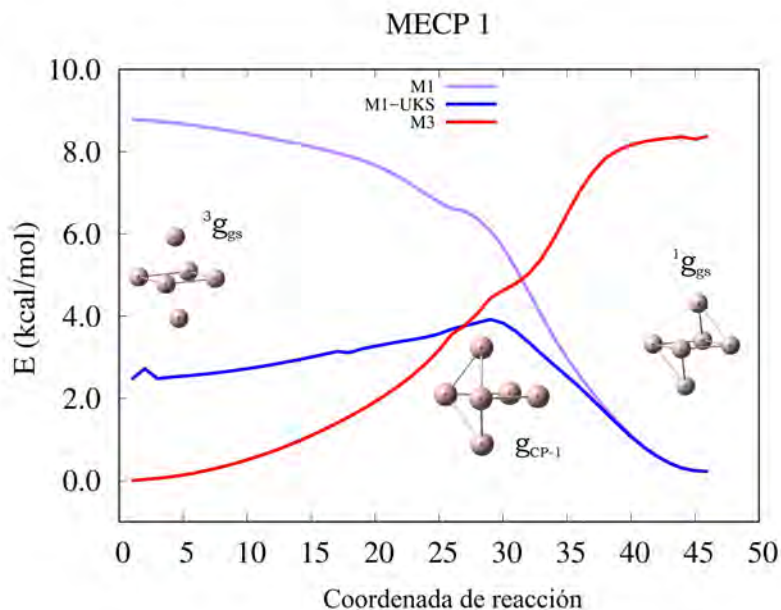


Figura 6.7: Coordenada de reacción propuesta para g_{CP-1} al nivel TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. ${}^3g_{gs}$ y ${}^1g_{gs}$ son los mínimos en triplete y singulete respectivamente. g_{CP-1} es la geometría del punto de cruce de mínima energía 1. M1 y M1-UKS corresponden a singulete restringido y no restringido respectivamente y M3 a triplete. El paso de la coordenada de reacción es 0.05 au.

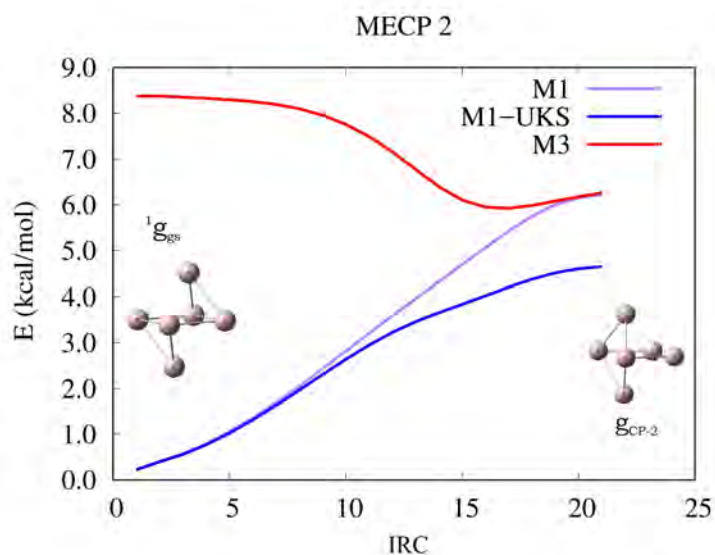


Figura 6.8: Coordenada intrínseca de reacción para g_{CP-2} siguiendo M1-RKS al nivel TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. ${}^1g_{gs}$ es el mínimo en singulete y g_{CP-2} es la geometría del punto de cruce de mínima energía 2. M1 y M1-UKS corresponden a singulete restringido y no restringido respectivamente y M3 a triplete. El paso de la coordenada de reacción es 0.05 au.

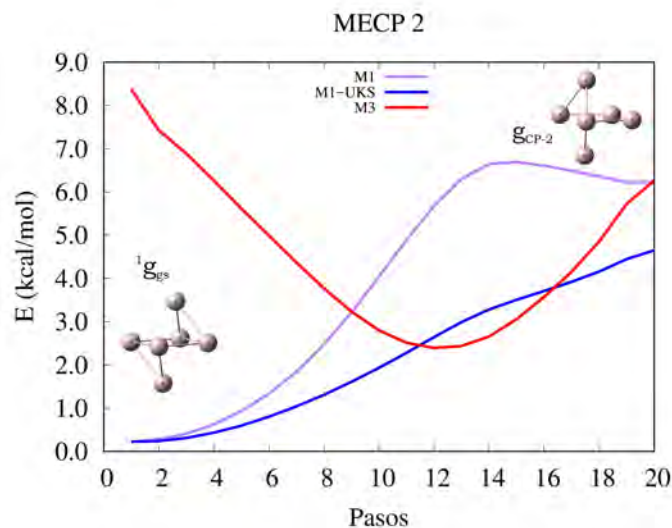


Figura 6.9: Barrido de la PES para g_{CP-2} siguiendo M1-UKS al nivel TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. $^1g_{gs}$ es el mínimo en singulete y g_{CP-2} es la geometría del punto de cruce de mínima energía 2. M1 y M1-UKS corresponden a singulete restringido y no restringido respectivamente y M3 a triplete. Se tomaron los puntos de menor energía del barrido de la PES para conectar g_{CP-2} con $^1g_{gs}$.

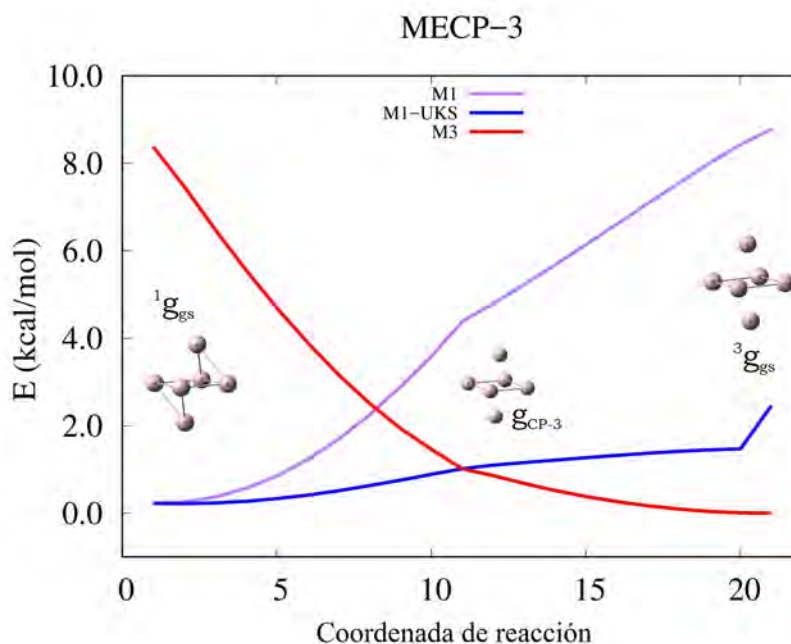


Figura 6.10: Coordenada de reacción para g_{CP-3} al nivel TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. $^3g_{gs}$ y $^1g_{gs}$ son los mínimos en triplete y singulete respectivamente. g_{CP-3} es la geometría del punto de cruce de mínima energía 3. M1 y M1-UKS corresponden a singulete restringido y no restringido respectivamente y M3 a triplete. De $^1g_{gs}$ a g_{CP-3} se realizó un IRC con un paso de 0.05 au. De g_{CP-3} a la geometría del triplete se hizo una interpolación lineal de las geometrías.

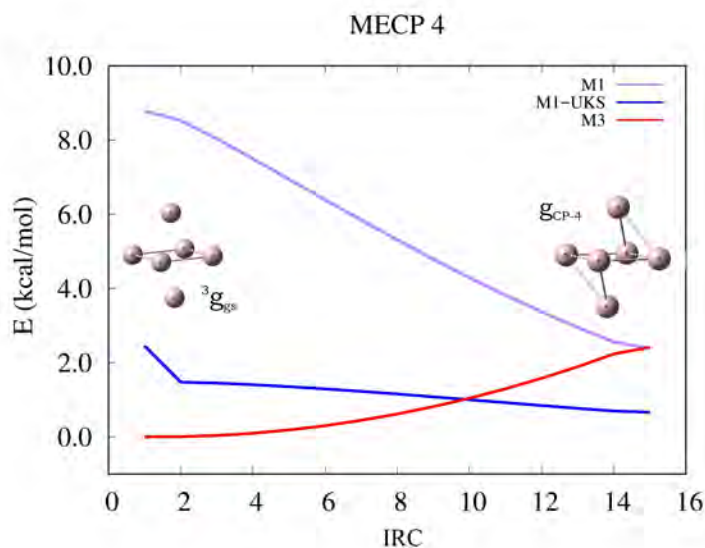


Figura 6.11: Coordenada intrínseca de reacción para g_{CP-4} al nivel TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. ${}^3g_{gs}$ es el mínimo en triplete y g_{CP-4} es la geometría del punto de cruce de mínima energía 4. M1 y M1-UKS corresponden a singulete restringido y no restringido respectivamente y M3 a triplete. El paso de la coordenada de reacción es de 0.05 au.

En g_{CP-1} se tiene una estructura casi idéntica a ${}^1g_{TS-R}$. Las energías también son muy cercanas. Esta estructura es un estado de transición en la superficie triplete (M3) y singulete restringido (M1-RKS) por lo que se siguieron ambas trayectorias mediante un IRC mostrado en la figura 6.7. Al ser un punto de cruce entre M3 y M1-UKS la coordenada que conecta g_{CP-1} con ${}^1g_{gs}$ debe de estudiarse por otros métodos pues no está relacionada con la trayectoria M1-RKS.

Para g_{CP-2} se siguió la PES en RKS y en UKS, figuras 6.8 y 6.9 respectivamente. En la figura 6.8 se observa la coordenada de reacción que conecta ${}^1g_{gs}$ con el punto de cruce g_{CP-2} . La superficie generada en UKS (figura 6.9) muestra varios puntos de cruce mostrando que g_{CP-2} corresponde únicamente a un mínimo local confirmando el análisis de frecuencias de la tabla 6.5. Además se ilustra la existencia de varios puntos de cruce en la PES. Para M1RKS hay dos puntos de cruce, el correspondiente a g_{CP-2} y uno distinto cercano a ${}^1g_{gs}$. Debido a la curvatura de M3 encontramos que g_{CP-2} no es un MECP en ninguna de las superficies lo cual se verificará posteriormente. Debido al parecido geométrico y energético del otro punto de cruce con g_{CP-4} no es difícil convencerse de que pertenecen a la misma superficie de cruce.

El punto de cruce g_{CP-3} es un estado de transición en la superficie M1-UKS y es el punto de cruce encontrado con menor energía. En la superficie mostrada en la figura 6.10 además del g_{CP-3} se encuentra un segundo punto de cruce cercano a ${}^1g_{gs}$ pero con una mayor energía; este probablemente esté en la misma superficie que g_{CP-4} debido a la similitud estructural y energética entre estos.

En g_{CP-4} hay dos puntos de cruce tal y como se ve en la figura 6.11. El g_{CP-4} es cercano a la geometría de singulete con una energía sumamente cercana a ${}^1g_{gs}$. El otro punto de cruce en la figura 6.11 se encuentra en la superficie de cruce de g_{CP-3} . A

partir de los IRC obtenidos podemos decir que las trayectorias de g_{CP-1} y g_{CP-2} involucran el movimiento de uno sólo de los átomos del eje para generar el eje desplazado seguido del posterior rearrreglo a la estructura del mínimo. En cambio para g_{CP-3} y g_{CP-4} la trayectoria involucra el movimiento simultáneo de los átomos del eje junto a los cambios estructurales en el plano del octahedro distorsionado.

Para estudiar la PES que nos lleva del g_{CP-3} a ${}^3g_{gs}$ se procedió a seguir dos metodologías distintas. Se realizó una interpolación lineal de las geometrías y se hizo un barrido de la PES. Al tener una geometría parecida a ${}^3g_{gs}$ se pudo reducir el barrido de tal forma que se generaron 64 puntos en la PES seleccionando la ruta con mayor cambio en la energía, los resultados del barrido de la PES se mostrarán en la siguiente sección.

Por otra parte obtuvimos la densidad de espín del triplete a lo largo de la coordenada de reacción correspondiente a g_{CP-3} (figura 6.12). Al pasar de la estructura del mínimo de singulete (${}^1g_{gs}$) al mínimo de triplete (${}^3g_{gs}$) pasamos de un octahedro con distorsiones en el plano y con el eje inclinado a una geometría prácticamente octahédrica con una distorsión en el plano. Al recorrer la PES desde la geometría ${}^1g_{gs}$ hasta ${}^3g_{gs}$ observamos que la densidad de espín β aumenta en los átomos localizados en el eje de la geometría tipo octahedro estabilizando el estado triplete. Este tipo de cambios estructurales son similares a las distorsiones Jahn-Teller presentadas en compuestos con geometría octahédrica. El cambio estructural disminuye la energía de los orbitales *HOMO* y *HOMO* - 1 α del triplete al pasar de ${}^1g_{gs}$ a ${}^3g_{gs}$ como se ve en el diagrama de orbitales moleculares presentado en la figura 6.13.

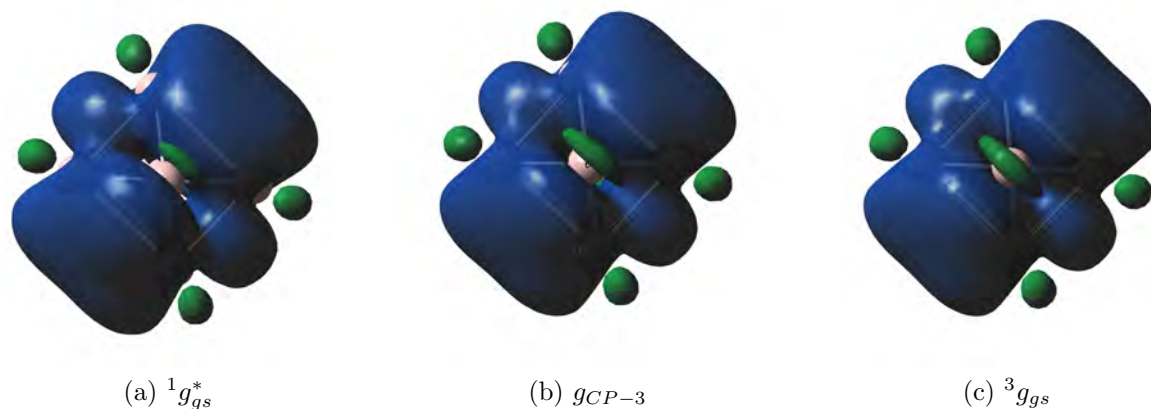


Figura 6.12: Densidades de espín del triplete obtenidas al nivel TPSS/cc-PVTZ en distintas geometrías. Se muestra la vista del eje de rotación perpendicular al plano de una geometría octahédrica. Densidad de corte de $0.0008au^{-3}$. Las superficies en azul y verde corresponden a una densidad de espín positiva y negativa respectivamente. La densidad de espín es negativa cuando la densidad β es mayor que la densidad α

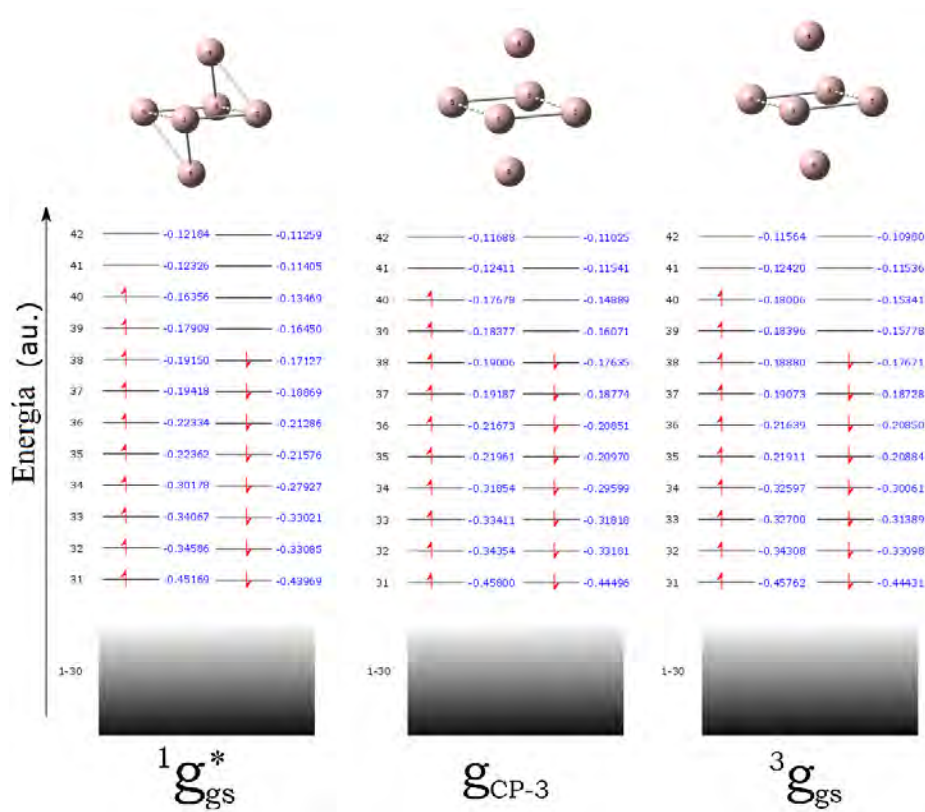


Figura 6.13: Diagrama de orbitales moleculares para las distintas geometrías en la ruta g_{CP-3} . $1g_{gs}^*$ es el mínimo en singulete calculado en triplete, $3g_{gs}$ es el mínimo en triplete y g_{CP-3} es la geometría del punto de cruce de mínima energía 3.

En esta misma coordenada de reacción observamos un cambio en la degeneración de espín de los orbitales moleculares α a β . En $1g_{gs}$ los orbitales moleculares α $HOMO-4$ y $HOMO-5$ están prácticamente degenerados ($\Delta E = 0.00028au$) pero los correspondientes orbitales β no presentan dicha característica. Al avanzar en la coordenada de reacción hacia $3g_{gs}$ encontramos que la degeneración de los orbitales moleculares cambia de los orbitales α a los orbitales β . En $3g_{gs}$ los orbitales α $HOMO-4$ and $HOMO-5$ no son degenerados pero sus correspondientes orbitales β sí son casi degenerados ($\Delta E = 0.00034au$). Para que esto suceda el MECP g_{CP-3} presenta una ruptura total de la degeneración por espín. La estructura electrónica de los cúmulos de Al_6 explica el incremento en la densidad β de espín ya que dichos orbitales se estabilizan y localizan en los ejes de la estructura casi octahédrica.

Los cúmulos metálicos en sus geometrías de mínima energía pueden presentar efectos Jahn-Teller (JT) y pseudo Jahn-Teller (PJT) rompiendo la simetría orbital [74–77]. Se ha mostrado que los métodos DFT incluyen tanto efectos JT como PJT en optimizaciones de geometría reproduciendo distorsiones estructurales que alteran la alta simetría en agregados atómicos [75, 78] sin embargo, el efecto SO puede compensar las contribuciones JT produciendo estructuras de alta simetría [79, 80]. Las distorsiones JT están presentes tanto en las estructuras de mínima energía (GS) como en los MECP para Al_6 . En nuestro caso el efecto espín-órbita no es lo suficientemente grande para compensar los efectos JT y PJT ($14cm^{-1} = 0.04kcal/mol$ en g_{CP-3} como se mostrará posteriormente en las tablas 6.6 y 6.7) por lo que la inclusión de este efecto no va a

alterar las geometrías de ninguna de las estructuras obtenidas de manera significativa.

Los mínimos de las superficies de cruce no siempre son relevantes en las transiciones electrónicas no adiabáticas. Las probabilidades de transición dependen en gran medida de los elementos de matriz SO por lo que la evaluación de estos es necesaria. No todo punto de cruce puede generar una transición efectiva entre estados electrónicos. Si el acoplamiento SO en un MECP no es significativo entonces no habrá transición electrónica por esa ruta. En cambio la existencia de varios MECP con un acoplamiento SO importante generará varias rutas o mecanismos por los que la transición $S \leftrightarrow T$ puede ocurrir.

6.2.4. Elementos de matriz espín-órbita y estados no adiabáticos

El cálculo de los elementos de matriz SO en cada punto de cruce se realizó con el programa MolSOC [7] utilizando el operador hamiltoniano de Breit-Pauli. Las funciones de onda utilizadas fueron generadas al nivel TPSS/cc-PVTZ con una malla de integración ultrafina en el programa Gaussian 09. Las energías no adiabáticas se obtienen al encontrar los eigenvalores de la matriz asociada a la interacción entre los estados singulete y triplete la cual es mediada por el acoplamiento SO. Dicha matriz tiene la forma general

$$\begin{vmatrix} E_S & \langle 0, 0 | H_{SO} | 1, -1 \rangle & \langle 0, 0 | H_{SO} | 1, 0 \rangle & \langle 0, 0 | H_{SO} | 1, 1 \rangle \\ \langle 1, -1 | H_{SO} | 0, 0 \rangle & E_T & 0 & 0 \\ \langle 1, 0 | H_{SO} | 0, 0 \rangle & 0 & E_T & 0 \\ \langle 1, 1 | H_{SO} | 0, 0 \rangle & 0 & 0 & E_T \end{vmatrix} \quad (6.3)$$

En la tabla 6.6 se muestran los elementos de matriz espín-órbita para cada uno de los puntos de cruce encontrados.

Punto de cruce	$\langle 0, 0 H_{SO} 1, -1 \rangle$	$\langle 0, 0 H_{SO} 1, 0 \rangle$	$\langle 0, 0 H_{SO} 1, 1 \rangle$
g_{CP-1}	12.6994 + 0.0027i	-0.0017	-12.6994 + 0.027i
g_{CP-2}	-0.0357 - 13.664i	-19.2381	0.0357 - 13.664i
g_{CP-3}	9.9878 + 0.0004i	0.0003	-9.9878 + 0.0004i
g_{CP-4}	-0.0067 - 0.0016i	0.0031	0.0067 - 0.0016i

Tabla 6.6: Elementos de matriz obtenidos en los distintos puntos de cruce. Los valores se dan en cm^{-1} .

Los estados no adiabáticos se obtienen a partir del cálculo de los valores propios de la matriz en la ecuación 6.3. En caso de que la parte imaginaria sea mucho menor que la real se pueden tomar los valores reales de los elementos de matriz llegando a un resultado idéntico. De otra forma se deben obtener los valores propios reales del polinomio característico de la matriz.

Es importante notar que hay que tener cuidado con las soluciones numéricas ya que si no se eliminan términos que tienen una contribución pequeña a la solución numérica de la matriz la evaluación de los valores propios puede complicarse al haber un mal

condicionamiento numérico.

La probabilidad de transición depende del SOC por lo que habrá estados que no tengan una contribución importante. Las figuras 6.14 y 6.15 muestran los resultados obtenidos con el g_{CP-3} . En este caso, para conectar el punto de cruce con la geometría del triplete se realizó un barrido de la PES y una interpolación lineal de las geometrías.

La diferencia principal entre los métodos es el cambio en la energía con respecto a las nuevas posiciones por lo que, en primera aproximación se podría considerar que el gradiente de las PES no es constante, contrario a lo propuesto por Landau-Zenner. En la figura 6.15 se observa que la energía adiabática del triplete varía linealmente con la coordenada de reacción mientras que para el singulete no sucede así.

La ventaja de utilizar una interpolación lineal de las geometrías es que tenemos definidos los desplazamientos por lo que a cada paso del IRC corresponde un desplazamiento constante. Esto genera una superficie más suave como se muestra en la figura 6.14, debido a la normalización del desplazamiento. En la figura 6.15 notamos que el barrido de la PES no nos genera desplazamientos normalizados, para esto se tendría que realizar un barrido completo de la PES lo cual no es práctico debido a las $3N - 6$ variables para el desplazamiento nuclear. En ambos casos se muestra un acercamiento a los estados no adiabáticos cerca del punto de cruce. La separación entre el singulete y el triplete en el g_{CP-3} es de $0.08 \frac{kcal}{mol}$ tanto en la figura 6.14 como en la figura 6.15.

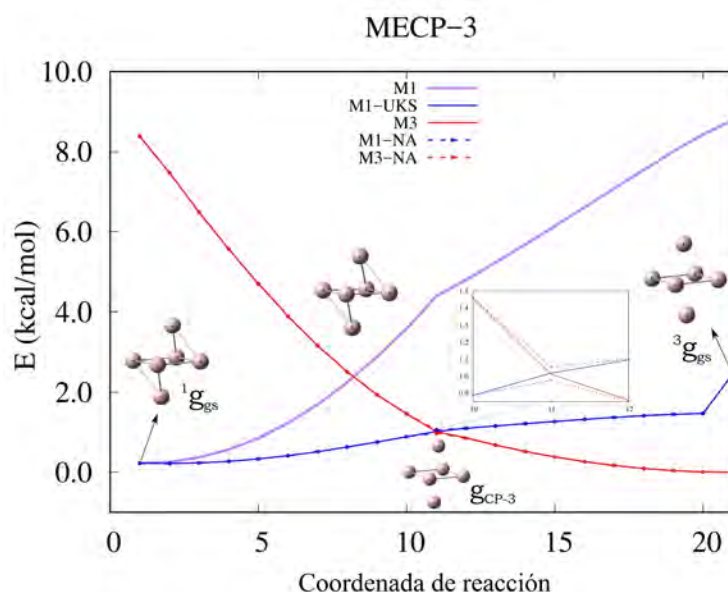


Figura 6.14: Coordenada de reacción correspondiente a g_{CP-3} con interpolación lineal a partir del g_{CP-3} hasta llegar a gT. El nivel de teoría es TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. ${}^3g_{gs}$ y ${}^1g_{gs}$ son los mínimos en triplete y singulete respectivamente. g_{CP-3} es la geometría del punto de cruce de mínima energía 3. M1 y M1-UKS corresponden a singulete restringido y no restringido respectivamente y M3 a triplete. Se muestran con líneas punteadas los estados no adiabáticos.

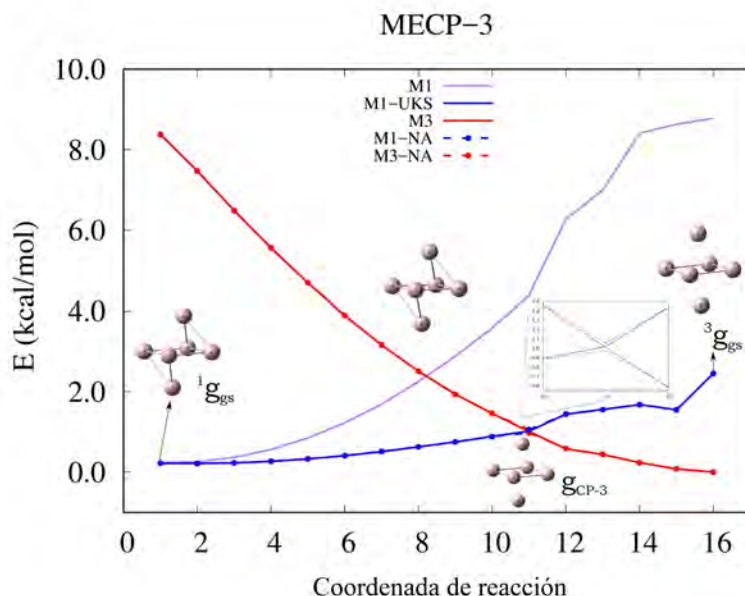


Figura 6.15: Coordenada de reacción correspondiente al g_{CP-3} con los puntos seleccionados del escaneo de la PES de g_{CP-3} a ${}^3g_{gs}$. El nivel de teoría es TPSS/cc-PVTZ. Las energías están ajustadas con respecto a la energía del triplete. ${}^3g_{gs}$ y ${}^1g_{gs}$ son los mínimos en triplete y singlete respectivamente. g_{CP-3} es la geometría del punto de cruce de mínima energía 3. M1 y M1-UKS corresponden a singlete restringido y no restringido respectivamente y M3 a triplete. Se muestran con líneas punteadas los estados no adiabáticos.

Con los elementos de matriz uno pensaría que g_{CP-4} no contribuirá en las transiciones entre singlete y triplete, sin embargo aun falta tomar en cuenta la forma de la superficie para saber la probabilidad de transición. Los elementos de matriz SO sugieren que habrá al menos cuatro rutas en competencia. Para poder distinguir claramente los posibles mecanismos de transición es necesario caracterizar si los puntos encontrados son mínimos en la superficie de cruce y es necesaria la evaluación de las probabilidades de transición y la cinética con cada uno de los MECP.

6.2.5. Probabilidad de transición y cinética de la conversión $S \leftrightarrow T$

La probabilidad de transición depende en gran medida de la curvatura de las PES que se cruzan y de los elementos de matriz espín-órbita. Tanto las ecuaciones de Landau-Zener (LZ) como las de acoplamiento débil (WC) dependen de los gradientes de las PES adiabáticas de los estados 1 y 2; en este caso singlete y triplete.

Se evaluó la probabilidad de transición y la cinética de la conversión entre los estados singlete y triplete para los MECP g_{CP-3} y g_{CP-4} . Recordemos que la probabilidad de transición en el esquema de Landau-Zener para un doble cruce es

$$P_{trans} = 2(1 - p_{LZ}) = 2\left(1 - e^{-2\pi \frac{|H_{SO}|^2}{\hbar|\Delta G|} \sqrt{\frac{\mu}{2(E - E_{MECP})}}}\right) \quad (6.4)$$

donde

$$H_{SO}^2 = \langle 0, 0 | H_{SO} | 1, 1 \rangle^2 + \langle 0, 0 | H_{SO} | 1, 0 \rangle^2 + \langle 0, 0 | H_{SO} | 1, -1 \rangle^2 \quad (6.5)$$

Los valores relevantes para cada punto de cruce se encuentran en la tabla 6.7.

MECP	μ (a.u.)	G (a.u.)	$ \Delta G $ (a.u.)	H_{SO} (cm^{-1})	$E_{MECP}^{S \rightarrow T}$ $\frac{kcal}{mol}$	$E_{MECP}^{T \rightarrow S}$ $\frac{kcal}{mol}$
g_{CP-3}	26.98	7.99×10^{-3}	0.0169	14.00	0.8	1.03
g_{CP-4}	26.98	9.23×10^{-3}	0.0234	0.01	2.17	2.40

Tabla 6.7: Gradientes y constantes relacionadas con las superficies singulete y triplete para los puntos de cruce g_{CP-3} y g_{CP-4} . $G = \sqrt{|G_1 G_2|}$ y E_{MECP} es la energía del punto de cruce relativa a los reactivos. Las unidades de los gradientes son $a.u. = \frac{hartree}{bohr}$.

Las probabilidades de transición para los dos puntos de cruce en el esquema de doble paso de Landau-Zener (LZ) toman la forma de una exponencial decreciente empezando en la energía del punto de cruce. Debido a que los términos de acoplamiento son muy pequeños esta exponencial disminuye muy rápidamente por lo que a energías cercanas al punto de cruce la probabilidad de transición tiende a cero. Como se mencionó en el capítulo 5 para obtener la constante de velocidad tenemos que hacer la transformada de Laplace de la probabilidad de transición.

Tomando la transformada de Laplace con la probabilidad de doble paso de LZ tenemos que la constante de velocidad Landau-Zener es

$$k^{LZ}(T) = \sqrt{k_B T} \frac{Q_{MECP}}{h Q_R} \frac{\pi^{3/2} S}{2\sqrt{\epsilon_0}} e^{E_{MECP}/k_B T} \quad (6.6)$$

De la figura 6.16 a la figura 6.18 se muestran las constantes de velocidad para los dos puntos de cruce usando la ecuación de Landau-Zener obtenida de la probabilidad de doble paso.

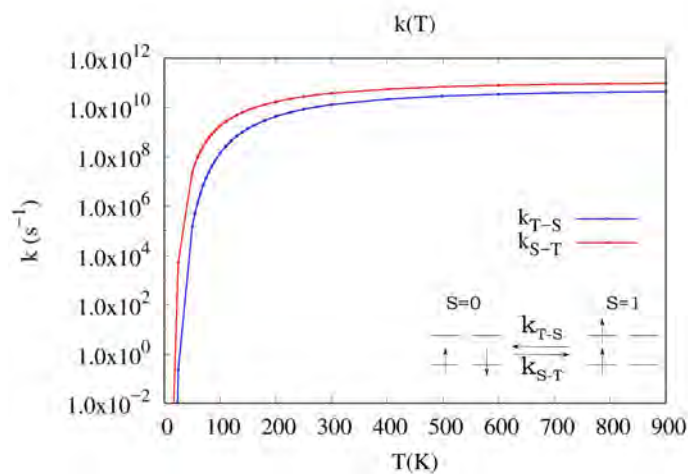


Figura 6.16: Constante de velocidad a distintas temperaturas tomando la energía del g_{CP-3} con la fórmula de Landau-Zener. Se usa una escala logarítmica.

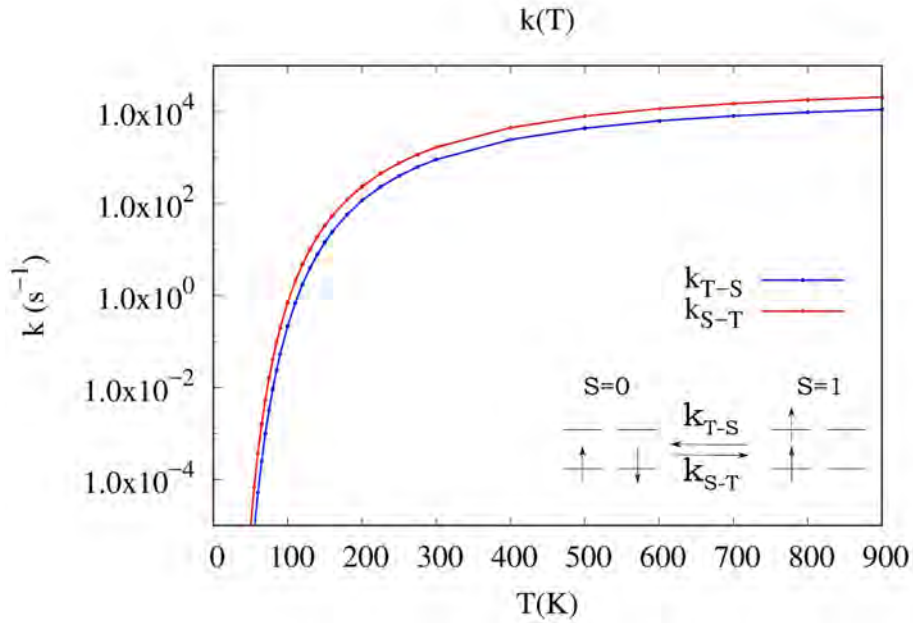


Figura 6.17: Constante de velocidad a distintas temperaturas tomando la energía del g_{CP-4} con la fórmula de Landau-Zener. Se usa una escala logarítmica.

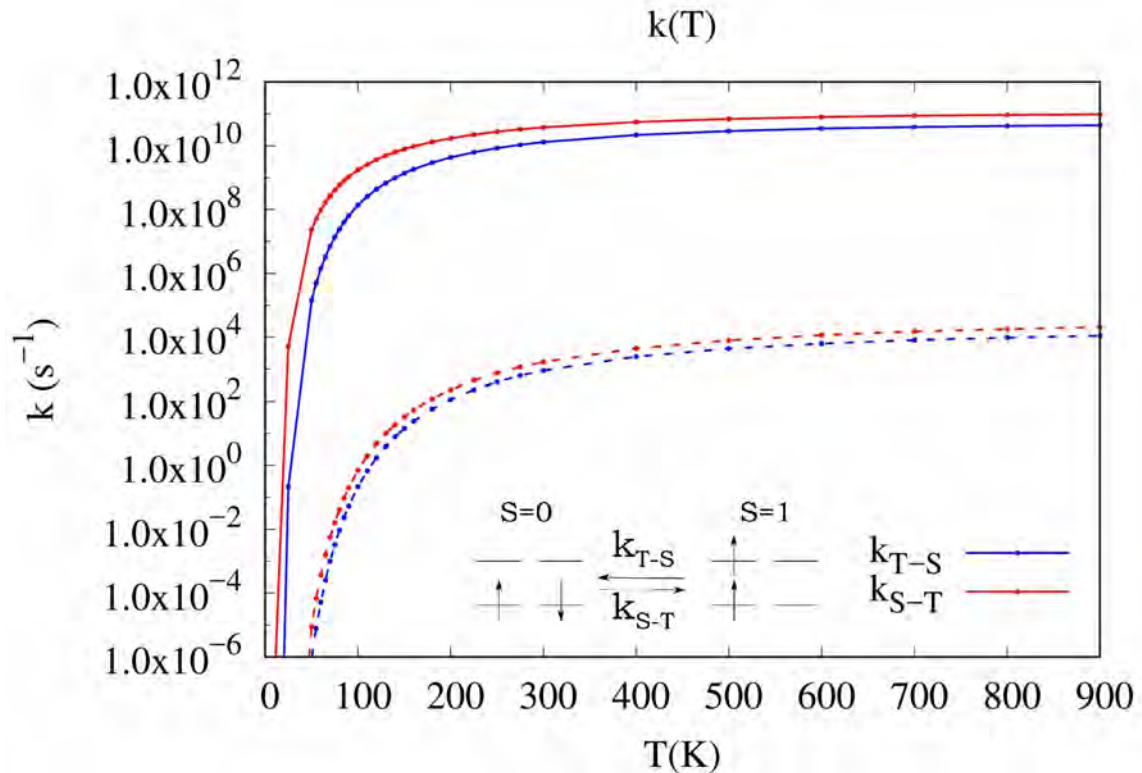


Figura 6.18: Comparación de las constantes de velocidad con la fórmula de Landau-Zener para los puntos de cruce g_{CP-3} y g_{CP-4} . g_{CP-3} con líneas sólidas y g_{CP-4} con líneas punteadas. Se usa una escala logarítmica.

La constante de velocidad k_{T-S} describe la conversión del estado triplete al estado

singulete y la constante k_{S-T} la conversión del singulete al triplete. Para la ruta g_{CP-3} la constante de velocidad k_{T-S} a altas temperaturas es cercana a 10^{11} mientras que k_{S-T} es aproximadamente 5×10^{10} como se puede observar en la figura 6.16. En particular a 273.15 K la constante k_{S-T} tiene un valor de $3.22 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ y k_{T-S} es igual a $1.05 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. En cuanto a la ruta g_{CP-4} (figura 6.17) las constantes de velocidad k_{S-T} y k_{T-S} a temperaturas mayores a 300 K se encuentran entre 10^3 y 10^4 s^{-1} . En particular a 273.15 K son iguales a $1.14 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ y $6.10 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Para ambas rutas se espera que la población del triplete sea mayor que la del singulete.

En la figura 6.18 vemos que la constante de velocidad obtenida con el punto de cruce g_{CP-4} es mucho menor (alrededor de 6 órdenes de magnitud) que la de g_{CP-3} . A pesar de que esta ruta va a contribuir a la generación del producto, su efecto total será despreciable en comparación de la ruta que involucra g_{CP-3} ya que es mucho más rápida. Esto se debe a la magnitud del elemento de matriz de acoplamiento espín-órbita en g_{CP-3} que es 1400 veces mayor que para g_{CP-4} .

La contribución de g_{CP-4} a pesar de ser pequeña sigue afectando la velocidad de transición. Pensando en un esquema local no hay ninguna restricción que evite que la transición se dé por la ruta de g_{CP-4} . Si el estado del sistema a un tiempo o temperatura dada es cercano a g_{CP-4} la transición ocurriría en ese momento a pesar de que la ruta de g_{CP-3} sea mucho más rápida. A nivel macroscópico debido a la diferencia en energía y en magnitud de la constante de velocidad podemos obviar la contribución de g_{CP-4} . A una mayor temperatura se espera que el proceso ocurra de manera simultánea por ambas rutas propuestas ya que ambas se encuentran disponibles energéticamente. Sin embargo la mayor contribución de g_{CP-3} controlará las constantes de velocidad.

Ya que los elementos de matriz son pequeños como se mostró en las tablas 6.6 y 6.7 haremos uso de la ecuación de acoplamiento débil (WC) descrita en el capítulo 5. Al estar en acoplamiento débil no es necesario usar las fórmulas de Zhu-Nakamura que son más efectivas para acoplamientos fuertes. Esta probabilidad de transición incluye tanto el tunelaje como la interferencia de rutas distintas para la transición. Esperamos que el efecto del tunelaje aumente la constante de velocidad mientras que la interferencia la disminuya. La transformada de Laplace de dicha probabilidad de transición [62] nos lleva a que la constante de velocidad es

$$k^{WC}(T) = \frac{Q_{MECP}}{hQ_R} \sqrt{k_B T} e^{E_{MECP}/k_B T} \times \frac{\pi^{3/2} S}{2\sqrt{\epsilon_0}} \left(1 + \frac{1}{2} e^{\frac{1}{12s^2(k_B T \epsilon_0)^3}} \right) \quad (6.7)$$

La probabilidad de transición WC y LZ para el punto de cruce g_{CP-3} se muestra en la figura 6.19.

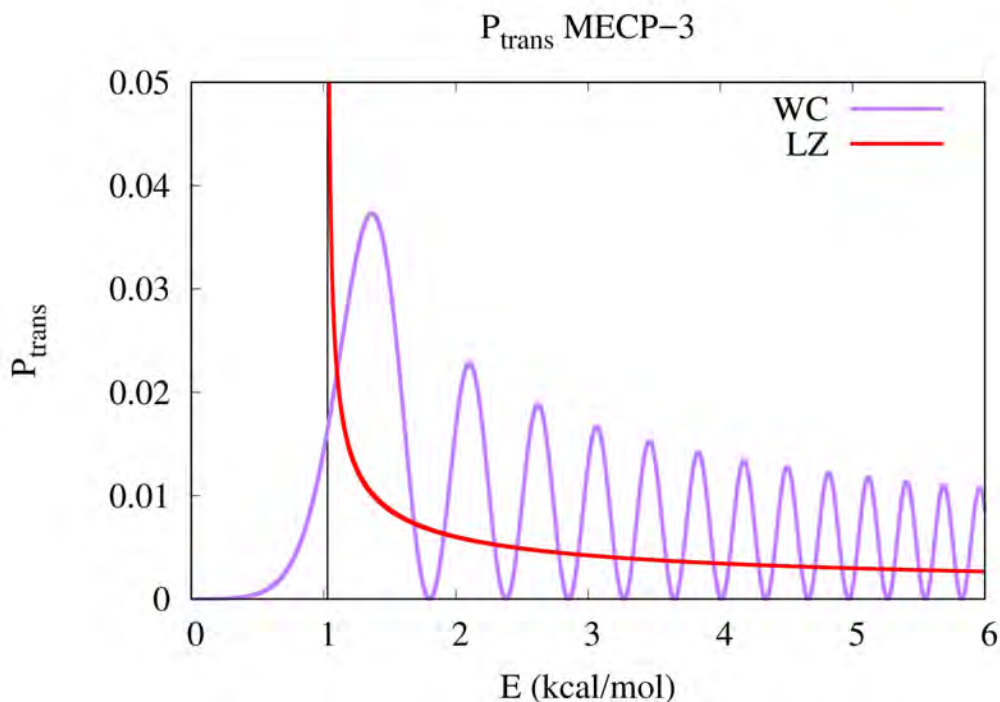


Figura 6.19: Probabilidad de transición de triplete a singulete para el punto de cruce g_{CP-3} . Se muestra en rojo la probabilidad Landau-Zener y en morado la de acoplamiento débil. Se señala con una línea vertical negra la energía del punto de cruce en $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ referida a la energía del triplete.

La probabilidad LZ está definida como 1 en la energía del punto de cruce. Como se observa en la figura 6.19 la probabilidad LZ decae muy rápidamente después de este punto. En cambio la probabilidad WC tiene su máxima después del punto de cruce y la probabilidad de transición oscila a partir de este punto. También vemos que la probabilidad de tunelaje ($E \leq E_{MECP}$) es distinta de cero.

La probabilidad de transición a pesar de ser pequeña permite la interacción entre estados. Un ejemplo de esto es la reacción de N_2 y O para producir N_2O descrita por Delos [24] donde con probabilidades de transición del orden de 0.06 con WC se obtienen constantes de velocidad del orden de $10^{12} s^{-1}$. La ventaja de la probabilidad de transición con WC es que se toma en cuenta el tunelaje y la interferencia después del punto de cruce. Ya que la transición ocurrirá cuando el sistema alcance la energía del punto de cruce entonces la descripción por LZ falla al estar tan cerca de dicho punto. WC describe mejor esta zona y producirá constantes de velocidad mayores. Las figuras 6.20 y 6.21 muestran la constante de velocidad para los MECP obtenidas con WC.

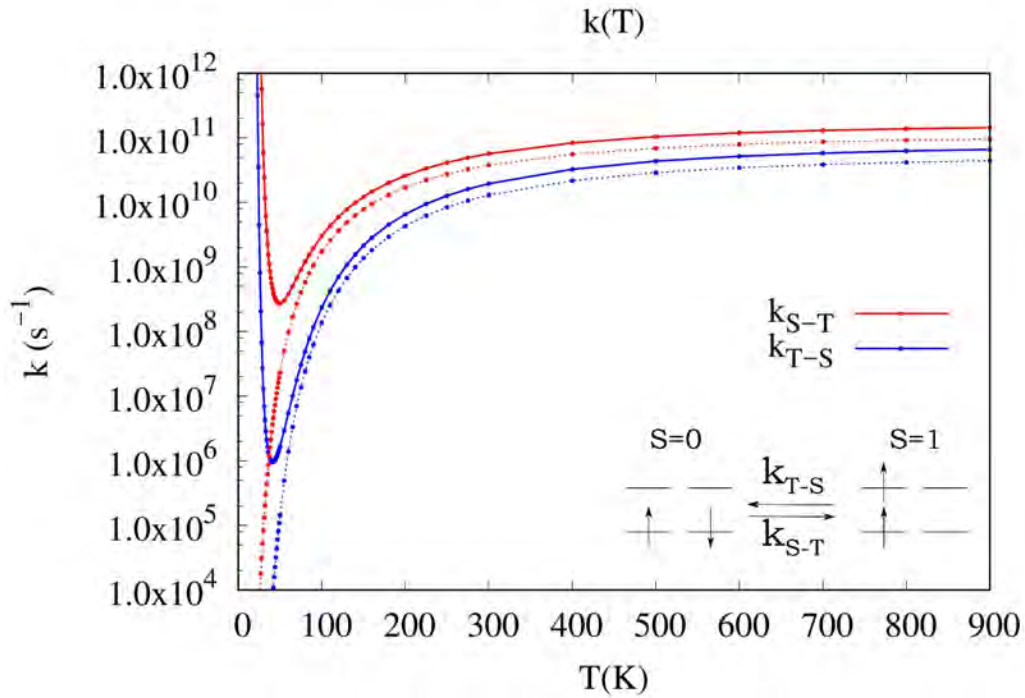


Figura 6.20: Constante de velocidad a distintas temperaturas para g_{CP-3} . Se muestra con líneas sólidas la constante con la fórmula de acoplamiento débil (WC) y con líneas punteadas con la fórmula de Landau-Zener (LZ). Se usa una escala logarítmica.

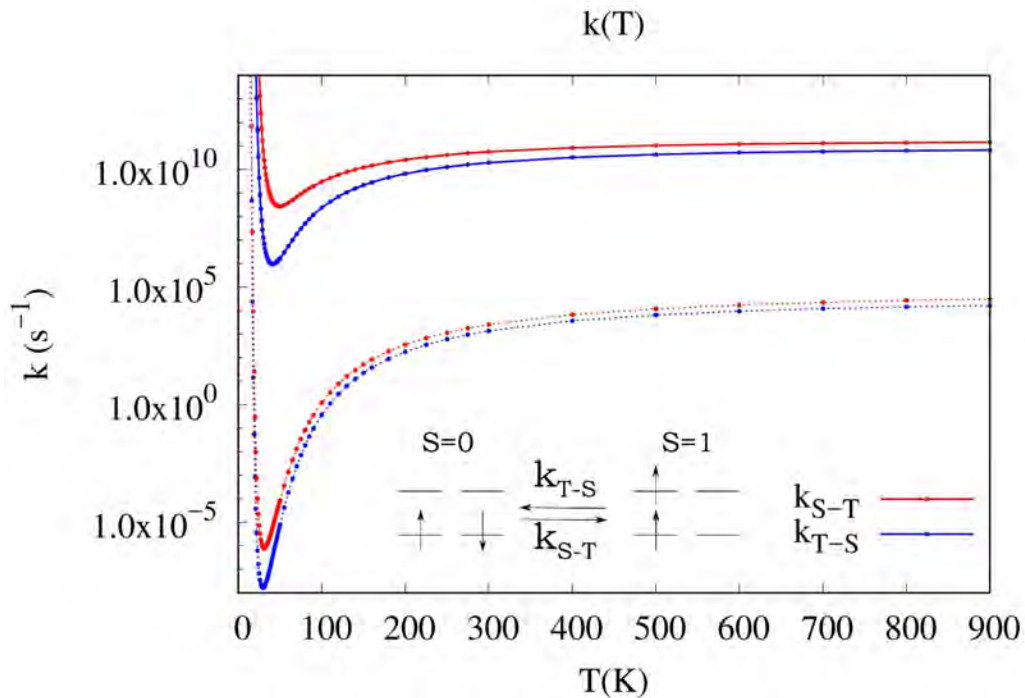


Figura 6.21: Constante de velocidad de acoplamiento débil a distintas temperaturas para las dos rutas propuestas. Se muestra con líneas sólidas la constante de velocidad para g_{CP-3} y con líneas punteadas la constante de velocidad para g_{CP-4} . Se usa una escala logarítmica.

De la figura 6.20 notamos que para la ruta g_{CP-3} la constante de velocidad a temperaturas bajas incrementa al estar debajo de una temperatura cercana a $50K$. A temperaturas menores la constante de velocidad está controlada únicamente por tunelaje a través de la barrera. Como recordamos de la tabla 6.7 la energía de la barrera para g_{CP-3} es de tan solo $0.8 \frac{kcal}{mol}$ generando este interesante efecto cinético.

Como se esperaba las constantes de velocidad con WC son mayores a las de LZ como se puede observar en la figura 6.20 donde se comparan las constantes LZ con WC. En el límite de altas temperaturas las constantes de velocidad WC son 1.5 veces la constante de velocidad LZ. En estas condiciones la función exponencial que describe los efectos de tunelaje tiende a uno por lo que la ecuación de la constante de velocidad $k^{WC}(T)$ se reduce a $k^{WC}(T) \approx 1.5k^{LZ}(T)$.

El comportamiento a bajas temperaturas es generado debido a que la probabilidad de transición WC incluye la contribución por tunelaje. La figura 6.21 es un claro ejemplo de esto, ambas rutas, g_{CP-3} y g_{CP-4} , tienen una constante de velocidad mediada por tunelaje a partir de una cierta temperatura. g_{CP-4} tiene barrera más alta ($2.17 \frac{kcal}{mol}$) que g_{CP-3} ($0.8 \frac{kcal}{mol}$) y el efecto de tunelaje se vuelve dominante a temperaturas menores a $25K$.

La contribución más importante para el tunelaje es la forma de la PES. Recordando de la tabla 6.7 vemos que las diferencias de los gradientes ΔG y el promedio geométrico G son menores para g_{CP-3} en comparación con g_{CP-4} . Al tener una superficie de energía potencial más suave y con un cambio de pendiente menor se favorece el tunelaje a través de la barrera. La forma de los gradientes y la magnitud del acoplamiento espín-órbita son las variables que controlan el tunelaje como se ve en la expresión de la constante de velocidad WC. A menor diferencia de gradientes y a mayor magnitud de los elementos de matriz SOC se incrementará la contribución por tunelaje. En g_{CP-4} vemos que la constante de velocidad es mediada por tunelaje a temperaturas menores a $25K$ a diferencia de los $50K$ para g_{CP-3} . El conjunto de la forma de la PES, el SOC y la altura de la barrera generan constantes de velocidad menores para g_{CP-4} y una disminución en la contribución por tunelaje al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas la constante de velocidad está dada principalmente por efectos cuánticos.

Para comparar los efectos del tunelaje y de la interferencia de manera cuantitativa hacemos uso del cociente entre la constante de velocidad WC y la constante de velocidad LZ. La constante con WC siempre es mayor que LZ como se puede ver de la forma de las constantes de velocidad (figura 6.20). El incremento de la constante de velocidad WC con respecto a la constante LZ está dado por el equilibrio entre los efectos de tunelaje e interferencia de las rutas de reacción. Este cociente a distintas temperaturas se muestra en la tabla 6.8.

T(K)	$k_{cp3}^{WC} / k_{cp3}^{LZ}$	$k_{cp4}^{WC} / k_{cp4}^{LZ}$
25	2.09×10^{10}	3.60×10^9
40	196.81	128.50
45	34.11	25.50
50	11.63	9.53
55	5.97	5.21
60	3.93	3.58
65	3.01	2.82
70	2.52	2.41
75	2.24	2.16
80	2.05	2.00
85	1.93	1.89
90	1.84	1.81
100	1.73	1.71
200	1.52	1.52
300	1.51	1.51
400	1.50	1.50
500	1.50	1.50
600	1.50	1.50

Tabla 6.8: Cociente entre las constantes de velocidad de acoplamiento débil (WC) y Landau-Zener(LZ) a distintas temperaturas. Temperatura en Kelvin. El subíndice hace referencia al punto de cruce g_{CP-3} o g_{CP-4} .

A bajas temperaturas la constante de velocidad WC tiene una importante contribución por tunelaje, en estas condiciones la constante de velocidad es mediada por el tunelaje a través de la barrera debido a los efectos ya mencionados. Para la ruta g_{CP-4} al tener una mayor diferencia de los gradientes y un menor SOC, el tunelaje por la barrera tiene una contribución menor a la constante de velocidad pero de igual forma muy significativa. El comportamiento a altas temperaturas para ambos puntos de cruce es el mismo debido a la forma de la constante de velocidad que como ya mencionamos tiende a $1.5k^{LZ}$. A temperaturas menores de 50 K el cociente definido muestra que g_{CP-3} el efecto de tunelaje es mucho más pronunciado. La constante WC a 25 K es 2.09×10^{10} veces mayor que la de LZ para este punto.

Se ha mostrado que en general el uso de LZ y WC subestima la constante de velocidad [19] ya que asume mediante la teoría del estado de transición no adiabática (NA-TST) que la transición sólo ocurre en el punto de cruce cuando esto no es necesariamente cierto. El enfoque estadístico de NA-TST tiene su principal ventaja en que sólo necesitamos la información de tres puntos de la PES. La mejora en la descripción se logra mediante estudios teóricos con mucho mayor costo computacional en los que es necesario un barrido completo de la PES alrededor de los puntos de cruce y la evaluación de los elementos de matriz en cada uno de los puntos. Un ejemplo de esto es el método AIMS (*Ab initio multiple spawning*). Sin embargo, las constantes de velocidad obtenidas con este método en acoplamiento SO no se alejan mucho de las de WC; se siguen obteniendo constantes del mismo orden de magnitud. Por otra parte, la evaluación de la constante de velocidad usando la ecuación de WC ha mostrado reproducir constantes de velocidad experimentales en reacciones de descomposición unimolecular [24] obteniendo constantes del mismo orden de magnitud.

Con las constantes de velocidad obtenidas podemos obtener las poblaciones utilizando la constante de equilibrio. La constante de equilibrio para la transición entre estados ${}^1Al_6 \leftrightarrow {}^3Al_6$ está definida como

$$K_{eq} = \frac{[{}^3Al_6]}{[{}^1Al_6]} = \frac{k_{S-T}}{k_{T-S}} = \frac{x}{1-x} \quad (6.8)$$

Donde x es la fracción al equilibrio de 3Al_6 . Las poblaciones para cada multiplicidad a distintas temperaturas se muestran en la tabla 6.9. Las poblaciones con LZ y WC son idénticas ya que la constante de velocidad de WC es solamente un múltiplo de la de LZ.

T(K)	% T_{CP3}	% T_{CP4}
200	79.82	66.73
300	74.38	64.86
400	71.88	64.54
500	70.53	64.59
600	69.71	64.73
700	69.17	64.88
800	68.79	65.03

Tabla 6.9: Poblaciones al equilibrio del triplete a distintas temperaturas. Temperatura en kelvin, el subíndice hace referencia al punto de cruce g_{CP-3} o g_{CP-4} .

Es importante notar que las poblaciones obtenidas con el punto de cruce g_{CP-4} aumentan la población del singulete; sin embargo al ser una ruta mucho más lenta dicha contribución será mínima por lo que podemos utilizar las poblaciones para g_{CP-3} .

Las poblaciones del triplete a baja temperatura son capaces de explicar los resultados experimentales de Cox et al. [2] y son consistentes con estudios teóricos previos con dinámicas moleculares que muestran una mezcla entre singulete y triplete a temperatura finita [1]. Cox et al. investigaron las propiedades magnéticas de diversos cúmulos de Al y se encontró para Al_6 un momento magnético no nulo correspondiente a la mitad de lo que se esperaría para un triplete puro [2]. Con esto sería lógico pensar que las poblaciones estén en una relación 1:1. Este experimento no se pudo realizar con suficiente precisión para Al_6 por lo que no se reportan incertidumbres. El diseño experimental de Cox et al. no es suficiente para medir de manera cuantitativa el momento magnético de los cúmulos y su dependencia con la temperatura por lo que únicamente se puede afirmar que el momento magnético es distinto de cero.

En éste experimento se diferencian las señales de distintos cúmulos mediante espectroscopía de masas. Este método genera iones de los cúmulos pero en este estudio se consideró el Al_6 neutro. Se justifica esto fácilmente ya que experimentalmente primero se mide la desviación del haz con un magneto Stern-Gerlach y después se ioniza para diferenciar las señales [2,81,82] por lo que la desviación obtenida es del haz neutro.

Comparando con estudios de dinámica molecular Born-Oppenheimer (BOMD) [1] las poblaciones no coinciden. El hecho de que el estado basal para Al_6 no esté bien definido en ninguna metodología teórica nos lleva a que las poblaciones obtenidas son

sumamente sensibles al método y base utilizados. Con el mismo funcional se reportan resultados distintos para el estado basal con distintas bases [1]. En particular la extrapolación a base completa de TPSS con los funcionales aug-cc-PVnZ muestra que el estado basal es el triplete lo cual concuerda con este estudio. Contrario a esto los métodos post-HF muestran que el estado basal es el singulete.

El método utilizado con BOMD [1] es TPSS con la base aug-cc-pVDZ; este genera un estado basal triplete y da como la especie más abundante a 300K el singulete [1]. A pesar de que el estudio de [1] no toma en cuenta la posible conversión entre estados de distinta multiplicidad nos muestra que a una temperatura finita tenemos un promedio termodinámico entre los estados singulete y triplete. El estudio mediante dinámica molecular toma las trayectorias independientes de dos multiplicidades distintas y solamente cuantifica las energías a lo largo de una trayectoria sin tomar en cuenta si la transición es posible o no en cada paso de la dinámica.

El usar NA-TST nos limita a un sólo punto de cruce, la transición a lo largo de la superficie de cruce no es considerada por lo que las poblaciones obtenidas podrían cambiar si se realiza un estudio a lo largo de toda la PES. A pesar de esto el éxito de NA-TST en estudios de cinética en diversas reacciones [4,24,49,57,62,83,84] es innegable. La inclusión de los elementos de matriz espín-órbita para obtener las poblaciones mediante un tratamiento de termodinámica estadística, como lo es NA-TST, mejora la descripción del fenómeno físico de la conversión entre estados de distinta multiplicidad permitiéndonos incluir efectos como el tunelaje a las constantes de velocidad lo cual es imposible mediante BOMD. Nuestro trabajo teórico va de acuerdo con los resultados experimentales [2] explicando que, si bien el estado fundamental queda a discusión, la mezcla a temperatura finita es la responsable de la desviación mostrada en experimentos Stern-Gerlach en Al_6 .

Capítulo 7

Conclusiones

A pesar de la discusión que se podría dar sobre el estado basal de Al_6 , el presente trabajo describe la transición entre estados de distinta multiplicidad en Al_6 mediante la evaluación de los elementos de matriz espín-órbita y usando la teoría del estado de transición no adiabático. Se mostró que a distintas temperaturas existe una población importante del triplete para Al_6 y que en particular a bajas temperaturas las constantes de velocidad están mediadas por tunelaje. Mostramos que existen varias posibles rutas para el mecanismo de transición ilustrando la necesidad de la cinética para discriminar rutas sin contribuciones importantes. La presencia de una población significativa para el estado triplete indica la presencia de un momento magnético en Al_6 . Nuestros resultados explican satisfactoriamente las desviaciones obtenidas en Al_6 mediante experimentos tipo Stern-Gerlach por Cox et al. [2] y son consistentes con estudios teóricos con dinámicas moleculares Born-Oppenheimer [1].

Es importante mencionar que en el esquema de la teoría del estado de transición no adiabático estamos ignorando todas las demás posibles rutas por las que se podría dar la transición. Además como nos basamos en cálculos a temperatura cero no estamos tomando en cuenta las posibles estructuras metaestables que tendrían contribuciones a la constante de velocidad a una temperatura finita. Es importante notar que al momento no hay ningún método que incluya estas contribuciones ya que otros métodos que usan barridos de la superficie de energía potencial completa alrededor de los puntos de cruce, como *Ab initio multiple spawning*, utilizan la PES a temperatura cero sin considerar estructuras accesibles debido a la temperatura.

El trabajo desarrollado se enfocó en el acoplamiento espín-órbita sin embargo, su extensión a acoplamientos de orden superior, como el acoplamiento espín-espín, es medianamente directa mediante operadores pseudorelativistas como el de Breit-Pauli. El desarrollo de métodos capaces de incluir efectos de temperatura y acoplamientos no adiabáticos nos llevaría a una mejor comprensión de las propiedades fisicoquímicas de sistemas moleculares con estados electrónicos casi degenerados, permitiendo estudiar el comportamiento químico fuera de la aproximación adiabática. Esto tiene aplicaciones directas a la ciencia e ingeniería de materiales, yendo desde el control de propiedades magnéticas y el almacenamiento de información mediante transiciones de espín hasta el cambio de la reactividad en catalizadores debidas al efecto del acoplamiento espín-órbita en los niveles electrónicos.

Perspectivas

La química fuera de la aproximación adiabática es capaz de explicar una gran variedad de fenómenos en los que distintos estados interactúan alterando las propiedades físicas y químicas de varios compuestos o materiales. La capacidad de evaluar los elementos de matriz de acoplamiento adiabáticos nos permite explicar en gran medida la interacción entre estados de distinta multiplicidad. Sin embargo, nuestra descripción, hasta el momento, se ve limitada debido a que los métodos actuales tienen un alto costo computacional y no consideran la temperatura.

Los estudios basados en NA-TST han mostrado ser eficiente y es capaz de reproducir diversos resultados experimentales de manera satisfactoria pero en química no podemos limitarnos a los estudios a bajas temperaturas. La mayoría de las reacciones ocurren a temperaturas iguales o mayores a la temperatura ambiente. Los ejemplos más importantes en los que no podemos ignorar los efectos del acoplamiento espín-órbita y de la temperatura son la catálisis y las reacciones enzimáticas. En ambos casos tanto los centros metálicos como las moléculas orgánicas pueden permitir la interacción entre estados de distinta multiplicidad alterando la reactividad y regulando ciclos catalíticos.

Una posible forma de abordar este problema sería mediante dinámicas moleculares Born-Oppenheimer que permitan la transición entre estados electrónicos a cada paso de la simulación evaluando los elementos de matriz del acoplamiento no adiabático. Por ejemplo, partir de un ensamble de N cúmulos no interactuantes con una multiplicidad cualquiera en una geometría g_0 , calcular las velocidades iniciales para llegar a una geometría g_1 y ahí realizar el cálculo cuántico de las energías y los elementos de matriz partiendo los N cúmulos en dos distintas multiplicidades según las poblaciones asociadas. Este proceso implicaría que para el siguiente paso tendríamos dos dinámicas moleculares y dos geometrías, g_2 y g'_2 para el siguiente paso.

En este caso se tendrían que tomar los elementos de matriz para cada paso y promediar según las constantes de velocidad las poblaciones finales. Además se tienen dos posibles geometrías para singulete y triplete respectivamente complicando el estudio del sistema al tener más de un posible Hessiano a cada paso.

Apéndice A

Momento angular como el generador de rotaciones

Es conveniente definir el momento angular de tal forma que genere rotaciones alrededor de los ejes x , y y z para cualquier sistema. Esto se realiza de manera análoga a la mecánica clásica donde también se muestra que el momento angular genera rotaciones en \mathcal{R}_3 . Para esto partamos de las matrices de rotación en \mathcal{R}_3 . Para ejemplificar veamos la rotación sobre el eje z

$$R_z(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\text{sen} \phi & 0 \\ \text{sen} \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Nos interesa en particular una rotación infinitesimal sobre el eje z . La expansión en series que se utiliza ignorará los términos de orden cúbico o superior.

$$R_z(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & -\epsilon & 0 \\ \epsilon & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Para los otros ejes tenemos las matrices

$$R_x(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & -\epsilon \\ 0 & \epsilon & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$
$$R_y(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & 0 & -\epsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ \epsilon & 0 & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} \end{pmatrix}$$

Las rotaciones sobre distintos ejes no conmutan. Esto se puede ver de manera intuitiva ya que si rotamos un objeto sobre el eje x y luego sobre el eje y no obtendremos el mismo resultado que si lo hacemos primero sobre el eje y y luego sobre x . Esto se ve de la forma

$$R_x(\epsilon)R_y(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & 0 & \epsilon \\ \epsilon^2 & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & -\epsilon \\ -\epsilon & \epsilon & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$
$$R_y(\epsilon)R_x(\epsilon) = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & \epsilon^2 & \epsilon \\ 0 & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} & -\epsilon \\ -\epsilon & \epsilon & 1 - \frac{\epsilon^2}{2} \end{pmatrix}$$

Donde se ignoraron los términos mayores a ϵ^2 . El conmutador de las rotaciones de distintos ejes es

$$R_x(\epsilon)R_y(\epsilon) - R_y(\epsilon)R_x(\epsilon) = \begin{pmatrix} 0 & -\epsilon^2 & 0 \\ \epsilon^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = R_z(\epsilon^2) - \mathbb{1} \quad (\text{A.5})$$

Donde se ignoraron los términos de orden mayor a ϵ^2 . La matriz identidad $\mathbb{1}$ se puede ver como una rotación en cero grados alrededor de cualquier eje. Por lo que la relación de conmutación para las matrices de rotación queda

$$R_x(\epsilon)R_y(\epsilon) - R_y(\epsilon)R_x(\epsilon) = R_z(\epsilon^2) - R_i(0) \quad (\text{A.6})$$

El generador de rotaciones en mecánica cuántica debe de seguir esta relación de conmutación. Ahora veamos el efecto de rotaciones en un ket de dimensión N

$$\mathcal{D}(R)|\alpha\rangle = |\alpha_R\rangle \quad (\text{A.7})$$

Los kets $|\alpha\rangle$ y $|\alpha_R\rangle$ corresponden al estado α y el estado α rotado. La dimensión del operador $\mathcal{D}(R)$ dependerá de la dimensión de los kets.

Un operador infinitesimal U_ϵ tiene la forma general [30]

$$U_\epsilon = 1 - iG\epsilon \quad (\text{A.8})$$

Donde G es un operador hermitiano. ϵ es el desplazamiento infinitesimal a realizar. Por ejemplo, para traslaciones en una dirección x , G es el operador de momento lineal p_x/\hbar y ϵ es la diferencial dx . Igual para traslaciones que involucran una evolución temporal G es el hamiltoniano H/\hbar y ϵ es dt .

Definimos el operador de momento angular para que cumpla con las condiciones de ser el generador de rotaciones infinitesimales sobre un eje k en un ángulo ϕ . Notemos que este operador se debe de reducir a la identidad cuando ϕ es igual a cero.

$$U_\epsilon = 1 - i\frac{\hat{J}_k}{\hbar}d\phi \quad (\text{A.9})$$

De forma general para cualquier dirección definida por un vector unitario \hat{n} tenemos

$$\mathcal{D}(\hat{n}, d\phi) = 1 - i\left(\frac{\hat{J} \cdot \hat{n}}{\hbar}\right)d\phi \quad (\text{A.10})$$

Este operador es el correspondiente a una rotación infinitesimal. Una rotación finita en un ángulo ϕ es igual a la aplicación sucesiva del operador de rotación infinitesimal. En particular la rotación sobre el eje z toma la forma

$$\mathcal{D}_z(\phi) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 - i\left(\frac{\hat{J}_z}{\hbar}\right)\left(\frac{\phi}{N}\right) \right]^N = e^{-i\frac{\hat{J}_z\phi}{\hbar}} \quad (\text{A.11})$$

Estos operadores de rotación son isomorfos con las matrices de rotación por lo que cumplen con las mismas condiciones de grupo que R , es decir contienen todas las operaciones de R y tienen las mismas relaciones de conmutación.

Las relaciones de conmutación de los operadores de rotación \mathcal{D} en términos de las matrices de rotación R quedan como

$$\mathcal{D}_x(\epsilon)\mathcal{D}_y(\epsilon) - \mathcal{D}_y(\epsilon)\mathcal{D}_x(\epsilon) = \mathcal{D}_z(\epsilon^2) - \mathbb{1} \quad (\text{A.12})$$

Sustituyendo con los operadores de rotación y acotando ϵ a segundo orden.

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{iJ_x\epsilon}{\hbar} - \frac{J_x^2\epsilon^2}{2\hbar^2}\right) \left(1 - \frac{iJ_y\epsilon}{\hbar} - \frac{J_y^2\epsilon^2}{2\hbar^2}\right) - \left(1 - \frac{iJ_y\epsilon}{\hbar} - \frac{J_y^2\epsilon^2}{2\hbar^2}\right) \left(1 - \frac{iJ_x\epsilon}{\hbar} - \frac{J_x^2\epsilon^2}{2\hbar^2}\right) \\ &= \left(1 - \frac{iJ_z\epsilon^2}{\hbar}\right) - 1 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Con esto llegamos a

$$\begin{aligned} -\frac{J_x J_y \epsilon^2}{\hbar^2} + \frac{J_y J_x \epsilon^2}{\hbar^2} &= -\frac{iJ_z \epsilon^2}{\hbar} \\ -\frac{\epsilon^2}{\hbar^2} [J_x, J_y] &= -\frac{iJ_z \epsilon^2}{\hbar} \\ [J_x, J_y] &= i\hbar J_z \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Que de forma general es

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} J_k \quad (\text{A.15})$$

Donde ϵ_{ijk} es el símbolo de Levi-Civita que es 1 para permutaciones pares de ijk , -1 para permutaciones impares y cero en cualquier otro caso.

Esta es la relación básica de conmutación del momento angular. Este conmutador no está conectado con el principio de correspondencia y es consecuencia únicamente del hecho que el momento angular es el generador de rotaciones. Estas relaciones de conmutación resumen de manera compacta todas las propiedades de las rotaciones en tres dimensiones.

Apéndice B

Coeficientes de Clebsch-Gordan

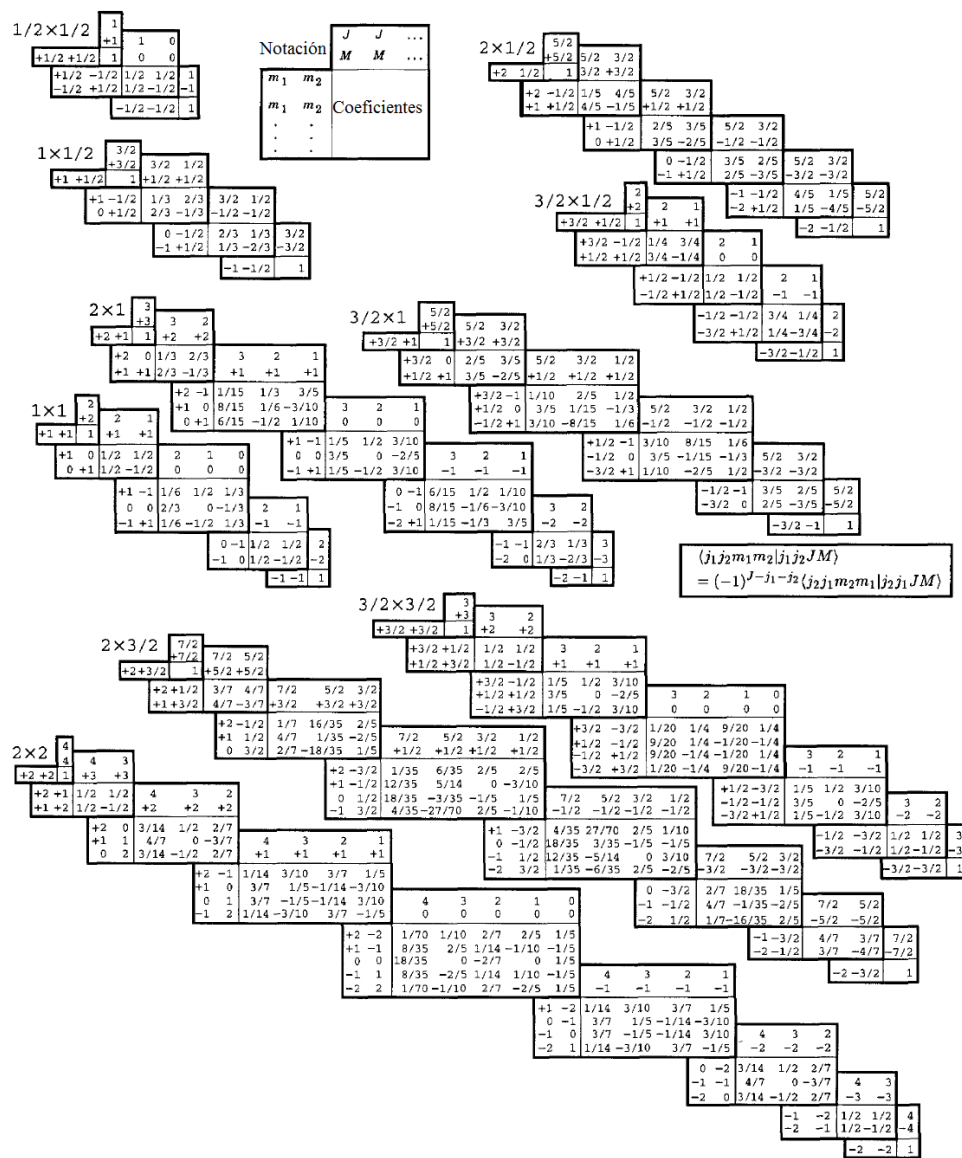


Figura B.1: Coeficientes Clebsch-Gordan. Se sigue la convención de signos de Wigner también utilizada por Condon y Shortley. Se debe de tomar la raíz cuadrada de cada coeficiente, por ejemplo, para $-4/5$ leer $-\sqrt{4/5}$

Apéndice C

Funcional TPSS

En general el funcional de correlación e intercambio hasta el tercer peldaño de la escalera de aproximaciones de Jacob se puede escribir como

$$E[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_{xc}(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow, \tau_\uparrow, \tau_\downarrow) \quad (\text{C.1})$$

donde $n(r) = n_\uparrow(r) + n_\downarrow(r)$ es la densidad total y

$$\tau_\sigma(r) = \sum_i^{occ} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{i\sigma}(r)|^2 \quad (\text{C.2})$$

es la densidad de energía cinética para los orbitales de Kohn-Sham ocupados $\psi_{i\sigma}(r)$.

El procedimiento seguido por Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria [68] toma como punto de partida el funcional meta-GGA de Perdew-Kurth-Zupan-Blaha (PKZB) que reproduce correctamente las energías de correlación e intercambio hasta segundo orden en ∇ . PKZB tiene un parámetro empírico en la parte de intercambio. El funcional TPSS busca mejorar el rendimiento de este funcional meta-GGA sin utilizar parámetros empíricos mediante el requerimiento de que el potencial de intercambio meta-GGA sea finito en el núcleo para densidades de uno y dos electrones.

Definamos primero el funcional de intercambio para el meta-GGA TPSS

$$E_x^{TPSS}[n] = \int d^3r n \left(-\frac{3(3\pi^2 n)^{1/3}}{4\pi} \right) F_x(p, z) \quad (\text{C.3})$$

Donde el factor $\left(-\frac{3(3\pi^2 n)^{1/3}}{4\pi} \right)$ es la energía de intercambio por partícula para un gas de electrones libres (ϵ_x^{unif}). El factor de mejoramiento F_x es una función de dos parámetros inhomogéneos adimensionales

$$p = |\nabla n|^2 / [4(3\pi^2)^{2/3} n^{8/3}] = s^2 \quad (\text{C.4})$$

y $z = \tau^W / \tau \leq 1$ donde $\tau^W = |\nabla n|^2 / 8n$ es la densidad de energía cinética de von Weizsäcker. La condición de Lieb-Oxford provee una cota inferior a la energía coulombica que se puede obtener. Para cumplir con esto el factor de mejoramiento F_x se elige como

$$F_x = 1 + \kappa - \kappa / (1 + x/\kappa) \quad (\text{C.5})$$

Donde $\kappa = 0.804$ y x es un parámetro dependiente de z y p que se definirá posteriormente (Un límite más estricto para la condición de Lieb-Oxford nos lleva a $\kappa = 0.758$).

El factor de mejoramiento debe de recobrar una expansión de gradientes a cuarto orden [68] con lo que tenemos

$$F_x = 1 + \frac{10}{81}p + \frac{146}{2025}q^2 - \frac{74}{405}qp + Dp^2 + O(\nabla^6) \quad (\text{C.6})$$

dado que $q = \nabla^2 n / [4(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}]$ es el Laplaciano reducido. En PKZB el coeficiente D se obtiene de manera empírica y es igual a 0.113. En cambio, TPSS toma $D = 0$ que es el mejor estimado numérico para este coeficiente.

Los autores definen un parámetro de inhomogeneidad \tilde{q}_b construido a partir de p y z . Este parámetro tiene la forma

$$\tilde{q}_b = (9/20)(\alpha - 1)/[1 + b\alpha(\alpha - 1)]^{1/2} + 2p/3 \quad (\text{C.7})$$

en el límite de variaciones pequeñas este parámetro tiende al laplaciano reducido q . α en la ecuación C.7 se define como

$$\alpha = (\tau - \tau^W)/\tau^{unif} = (5p/3)(z^{-1} - 1) \geq 0 \quad (\text{C.8})$$

donde $\tau^{unif} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}$ es la densidad de energía cinética del gas de electrones. El parámetro b en C.7 es igual a 0.40 para preservar F_x como una función suave y monótona creciente de s .

Para una densidad electrónica basal de dos electrones el funcional meta-GGA se reduce a un GGA con un factor de mejoramiento $\tilde{F}_x(s) = F_x(p = s^2, z = 1)$. El potencial de intercambio tiene un término $\nabla^2 n$ que diverge en el núcleo a menos que su coeficiente sea igual a cero en este punto. Para una densidad exponencial de dos electrones s en el núcleo es 0.376 entonces evitamos la divergencia requiriendo que

$$d\tilde{F}_x/ds|_{s=0.376} = 0 \quad (\text{C.9})$$

Estas restricciones son las que caracterizan al funcional TPSS. En cuanto al comportamiento cuando p tiende a infinito obtenemos el mismo factor de mejoramiento que el GGA PBE [67] con $F_x \approx 1 + \kappa - \kappa^2/(\mu p)$ con $\mu = 0.21951$. Se mantiene este límite para describir interacciones débiles.

Para satisfacer todas estas condiciones el factor x en la ecuación C.5 tiene que ser igual a

$$x = \left\{ \left[\frac{10}{81} + c \frac{z^2}{(1+z^2)^2} \right] p + \frac{146}{2025} \tilde{q}_b^2 - \frac{73}{405} \tilde{q}_b \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{5} z \right)^2 + \frac{1}{2} p^2} + \frac{1}{\kappa} \left(\frac{10}{81} \right)^2 p^2 + 2\sqrt{e} \frac{10}{81} \left(\frac{3}{5} z \right)^2 + e\mu p^3 \right\} / (1 + \sqrt{e}p)^2 \quad (\text{C.10})$$

donde las constantes $c = 1.59096$ y $e = 1.537$ son elegidas para cumplir con C.9 y dar la correcta energía de intercambio para el estado basal del átomo de hidrógeno (-0.3125 hartree).

Ahora revisemos la parte de correlación en el funcional TPSS. Este funcional hace mejoras pequeñas al funcional PKZB el cual está basado en la energía de correlación del GGA PBE [67]. La energía de correlación TPSS es

$$E_c^{TPSS}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_c^{revPKZB} \times [1 + d \epsilon_c^{revPKZB} (\tau^W / \tau)^3] \quad (C.11)$$

tal que

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{revPKZB} &= \epsilon_c^{PBE} [1 + C(\zeta, \xi) (\tau^W / \tau)^2] \\ &\quad - [1 + C(\zeta, \xi)] (\tau^W / \tau)^2 \sum_{\sigma} \frac{n_{\sigma}}{n} \tilde{\epsilon}_c \end{aligned} \quad (C.12)$$

El ingrediente principal es el funcional de correlación de PBE descrito en otras referencias [67]. Este funcional de correlación tiene una expansión correcta a segundo orden en el gradiente, escala apropiadamente para interacciones fuertes y débiles, es negativo definido y se vuelve cero en el límite de p infinita. Las cantidades ζ y ξ están definidas como

$$\begin{aligned} \zeta &\equiv \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n} \\ \xi &\equiv \frac{|\nabla\zeta|}{2(3\pi^2 n)^{1/3}} \end{aligned} \quad (C.13)$$

La diferencia en la energía de correlación TPSS en comparación de revPKZB es que la cantidad $\tilde{\epsilon}_c$ en lugar de ser igual a ϵ_c^{PBE} en TPSS se vuelve igual a $\tilde{\epsilon}_c = \max[\epsilon_c^{PBE}(n_\sigma, 0, \nabla n_\sigma, 0), \epsilon_c^{PBE}(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow)]$ para asegurar que la energía de correlación siempre sea menor que cero. Por otra parte hace falta definir las constantes d y $C(\zeta, \xi)$. Para que la corrección por autointeracción no cambie la energía de un sistema con electrones delocalizados la constante $C(0, 0) = 0.53$ como en PKZB y la constante d es igual a 2.8hartree^{-1} .

Al eliminar el error por autocorrelación para densidades sin polarización de espín ($\zeta = 0$) las aproximaciones PKZB y TPSS generan energías de correlación correctas para densidades atómicas incluso en el límite de interacción fuerte donde los funcionales LSD y GGA fallan. En el límite de interacción fuerte los electrones se mantienen separados por las repulsiones coulombicas y la energía de correlación e intercambio se vuelve independiente de la polarización de espín relativa ζ , lo cual no sucede del todo en LSD y PBE GGA. Para lograr dicha independencia de la polarización de espín en el rango de $0 \leq |\zeta| \leq 0.7$ se tiene que cumplir

$$C(\zeta, 0) = 0.53 + 0.87\zeta^2 + 0.50\zeta^4 + 2.26\zeta^6 \quad (C.14)$$

y finalmente la constante $C(\zeta, \xi)$ se define como

$$C(\zeta, \xi) = \frac{C(\zeta, 0)}{\{1 + \xi^2[(1 + \zeta)^{-4/3} + (1 - \zeta)^{-4/3}]/2\}^4} \quad (C.15)$$

Apéndice D

Geometrías de los puntos estacionarios de la PES y de los MECP

${}^1g_{gs}$			
Al	-0.137111	-0.215706	1.946069
Al	0.132581	-2.021951	0.132571
Al	0.137111	0.065706	-1.946069
Al	1.946072	-0.215692	-0.137072
Al	-0.132581	1.871951	-0.132571
Al	-1.946072	0.065692	0.137072
${}^3g_{gs}$			
Al	-0.009488	-0.188866	1.939592
Al	0.005930	-2.005267	0.137297
Al	-0.007179	0.038866	-1.922925
Al	1.912062	-0.060696	0.010315
Al	-0.022597	1.855267	-0.120630
Al	-1.928729	-0.089304	0.006351
${}^1g_{TS-U}$			
Al	0.003822	-0.204219	1.932175
Al	-0.007514	-2.007701	0.120885
Al	-0.003760	0.054197	-1.932180
Al	1.918931	-0.082731	-0.004276
Al	0.007456	1.857698	-0.120910
Al	-1.918935	-0.067243	0.004306
${}^1g_{TS-R}$			
Al	0.001860	-0.552183	1.966684
Al	-0.008382	-2.071388	-0.100218
Al	-0.004243	-0.166568	-1.996818
Al	1.851257	0.215629	0.295918
Al	0.007164	1.893723	-0.468655
Al	-1.847656	0.230786	0.303089

${}^3g_{TS}$			
Al	-0.074938	-0.129738	1.938481
Al	-0.015953	-2.000057	0.084096
Al	0.058276	-0.020271	-1.921807
Al	1.916746	-0.032439	-0.054657
Al	-0.000720	1.850069	-0.067448
Al	-1.933412	-0.117564	0.071334
g_{CP-1}			
Al	0.00269	-0.48863	1.96778
Al	-0.00893	-2.03525	-0.06312
Al	-0.00450	-0.12951	-1.96023
Al	1.85651	0.14755	0.22729
Al	0.00779	1.89435	-0.40513
Al	-1.85356	0.16150	0.23342
g_{CP-2}			
Al	0.002086	-0.552805	1.963316
Al	-0.008779	-2.067880	-0.100165
Al	-0.004570	-0.166537	-1.993305
Al	1.843453	0.216221	0.296463
Al	0.007369	1.890370	-0.469286
Al	-1.839559	0.230631	0.302978
g_{CP-3}			
Al	-0.04564	-0.12999	1.93011
Al	0.04191	-1.93073	0.12176
Al	0.04567	0.12999	-1.93013
Al	1.91228	-0.05402	-0.0508
Al	-0.04191	1.93075	-0.12175
Al	-1.91230	0.05400	0.05082
g_{CP-4}			
Al	-0.071812	-0.131999	1.934714
Al	0.068068	-1.935397	0.123792
Al	0.071821	0.132006	-1.934719
Al	1.914255	-0.078605	-0.075498
Al	-0.068076	1.935395	-0.123790
Al	-1.914256	0.078600	0.075500

Apéndice E

Lista de abreviaturas

- AIMS: *Ab initio multiple spawning*.
- BOMD: Dinámica molecular Born-Oppenheimer.
- CAS: Espacio activo completo.
- DFT: Teoría de funcionales de la densidad.
- DKH: Douglas-Krol-Hess.
- FSS: Desdoblamiento de estructura fina.
- GGA: Aproximación de gradiente generalizado.
- HF: Hartree-Fock
- IRC: Coordenada intrínseca de reacción.
- ISC: Cruzamiento intersistemas.
- JT: Jahn-Teller.
- LDA: Aproximación de densidad local.
- LZ: Landau-Zener.
- MCSCF: Campo autoconsistente multiconfiguracional.
- MECP: Punto de cruce de mínima energía.
- MRCI: Interacción de configuraciones multireferencial.
- NA-TST: Teoría del estado de transición no adiabático.
- nORA: Aproximación regular de orden n.
- NT: Tunelaje no adiabático.
- PES: Superficie de energía potencial.
- PJT: Pseudo Jahn-Teller.

- post-HF: Post-Hartree-Fock.
- RKS: Kohn-Sham restringido.
- SCF: Campo autoconsistente.
- SO: Espín-órbita.
- SOC: Acoplamiento espín-órbita.
- SSC: Acoplamiento espín-espín.
- TSH: *Trajectory surface hopping*.
- TST: Teoría del estado de transición.
- UKS: Kohn-Sham no restringido.
- WC: Acoplamiento débil.
- ZORA: Aproximación regular de orden cero.

Bibliografía

- [1] López-Estrada, O. & Orgaz, E. Theoretical study of the spin competition in small-sized Al clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 119(49):11941–11948, 2015.
- [2] Cox, D. M. & Trevor, D. J. Aluminum clusters: Magnetic properties. *The journal of chemical physics*, 84:4651–4656, 1986.
- [3] Jensen, F. *Introduction to computational Chemistry*. John Wiley and Sons, 2007.
- [4] Fedorov, D. G. Theoretical study of spin-orbit coupling in molecules. 1999.
- [5] Chiodo, S. G. & Russo, N. DFT spin-orbit coupling between singlet and triplet excited states: A case of psoralen compounds. *Chemical Physics Letters*, 490:90–96, 2010.
- [6] Pyyko, P. Relativistic effects in structural chemistry. *Chem. Rev.*, 88:563, 1988.
- [7] Chiodo, S. G. & Leopoldini, M. MolSOC: A spin-orbit coupling code. *Computer Physics Communications*, 185(2):676–683, 2014.
- [8] Panizon, E., Bochicchio, D., Rossi, G., and Ferrando, R. Tuning the structure of nanoparticles by small concentrations of impurities. *Chem. Mater.*, 26, 2014.
- [9] Gubin, S. Magnetic Nanoparticles: Preparation, Structure and Properties. *Russ. Chem. Rev.*, 74:489, 2005.
- [10] H.M. Duan and Q.Q. Zheng. Symmetry and magnetic properties of transition metal clusters. *Physics Letters A*, 280(5–6):333 – 339, 2001.
- [11] Prakash Parida, Anasuya Kundu, and Swapan K. Pati. The electronic and magnetic properties of a few transition-metal clusters. *Journal of Cluster Science*, 20(2):355–364, 2009.
- [12] René Fournier. Trends in energies and geometric structures of neutral and charged aluminum clusters. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3(3):921–929, 2007. PMID: 26627412.
- [13] Xi Li, Hongbin Wu, Xue-Bin Wang, and Lai-Sheng Wang. s-p hybridization and electron shell structures in aluminum clusters: A photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1909–1912, Aug 1998.
- [14] B. K. Rao and P. Jena. Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: A comprehensive analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 111(5):1890–1904, 1999.

- [15] Mei Wang, Xiaowei Huang, Zuliang Du, and Yuncai Li. Structural, electronic, and magnetic properties of a series of aluminum clusters doped with various transition metals. *Chemical Physics Letters*, 480(4–6):258 – 264, 2009.
- [16] B.D. Leskiw and A.W. Castleman Jr. The interplay between the electronic structure and reactivity of aluminum clusters: model systems as building blocks for cluster assembled materials. *Chemical Physics Letters*, 316(1–2):31 – 36, 2000.
- [17] M. D. Deshpande, Ravindra Pandey, Miguel A. Blanco, and Arun Khalkar. Magnetic properties of $ni_{13-n}al_n$ clusters with $n = 0 - 13$. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(4):1129–1136, 2010.
- [18] Yizhong Lu and Wei Chen. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries. *Chem. Soc. Rev.*, 41:3594–3623, 2012.
- [19] Fedorov, D. A., Pruitt, S., Keipert, K., Gordon, M. S., and Varganov, S. A. . Ab initio multiple spawning method for intersystem crossing dynamics. *The Journal of Physical chemistry A*, 120:2911–2919, 2016.
- [20] Barbatti, M. Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(4):620–633, 2011.
- [21] F. Franco De Carvalho and I. Tavernelli. Nonadiabatic dynamics with intersystem crossings: A time-dependent density functional theory implementation. *The Journal of Chemical Physics*, 143(22):224105, 2015.
- [22] Roland Mitrić, Vlasta Bonačić-Koutecký, Jiří Pittner, and Hans Lischka. Ab initio nonadiabatic dynamics study of ultrafast radiationless decay over conical intersections illustrated on the na3f cluster. *The Journal of Chemical Physics*, 125(2):024303, 2006.
- [23] Colleen F. Craig, Walter R. Duncan, and Oleg V. Prezhdo. Trajectory surface hopping in the time-dependent kohn-sham approach for electron-nuclear dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 95:163001, Oct 2005.
- [24] Delos, J. B. . On the reactions of n_2 with o. *The journal of chemical physics*, 59(5):2365–2369, 1973.
- [25] Jeremy N. Harvey and Massimiliano Aschi. Spin-forbidden dehydrogenation of methoxy cation: a statistical view. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:5555–5563, 1999.
- [26] J. C. Lorquet and B. Leyh-Nihant. Nonadiabatic unimolecular reactions. 1. a statistical formulation for the rate constants. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(16):4778–4783, 1988.
- [27] Cramer, C. *Essentials of computational chemistry: Theories and models*. John Wiley and Sons, Ltd, 2009.
- [28] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., and Laloë, F. *Quantum Mechanics Vol. I*, 1977.

- [29] Edmonds, A. R. *Angular Momentum in quantum mechanics*. Princeton University, 1957.
- [30] Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 2011.
- [31] Phipps, T. E. and Taylor, J. B. The magnetic moment of the hydrogen atom. *Physical Review*, 29:309, 1927.
- [32] Reiher, M. & Wolf, A. *Relativistic Quantum Chemistry. The fundamental Theory of molecular science*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA., 2009.
- [33] Dirac, P. A. M. The quantum theory of the electron. *Proc. Roy. Soc. London A*, (118):351–361, 1928.
- [34] Dyall, K. G. & Faegri, K. Jr. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford university press, 2007.
- [35] Douglas, M. & Kroll, N. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. *Ann. Phys*, (82):89–155, 1974.
- [36] Hess, B.A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators. *Phys. Rev. A*, (33):3742–3748, 1986.
- [37] Nakajima, T. & Hirao, K. The higher-order douglas-kroll transformation. *J. Chem. Phys*, (113):7786–7789, 2000.
- [38] Wolf, A., Reiher, M., and Hess, B. A. The generalized douglas-kroll transformation. *J. Chem. Phys*, 20(117):9215–9226, 2002.
- [39] T. Helgaker. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley and Sons, LTD., 2000.
- [40] Koch, W. & Holthausen, M. C. *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2 edition, 2001.
- [41] Tsuneda, T. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Springer, 2014.
- [42] Hohenberg, P. & Kohn, W. *Phys. Rev.*, 136B(864), 1964.
- [43] Engel, E. & Dreizler, R. M. *Density functional theory. An advanced course*. Springer, 2011.
- [44] Szabo, A. & Ostlund, N.S.. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, 1996.
- [45] McWeeny, R. *Methods of molecular quantum mechanics*. Academic Press, 2001.
- [46] Fedorov, D. G. and Gordon, M. S. Symmetry in Spin-Orbit Coupling. *Low-Lying Potential Energy Surfaces*, 828:276–297, 2002.
- [47] Fedorov, D. G., Koseki, S., Schmidt, M. W., and Gordon, M. S. Spin-orbit coupling in molecules: Chemistry beyond the adiabatic approximation. *International Reviews in Physical Chemistry*, 22(3):551–592, 2003.

- [48] Marian, C. M. Spin – Orbit Coupling in Molecules. *Reviews in Computational Chemistry*, 17:99–204, 2001.
- [49] Matsunaga, N. & Koseki, S. Modeling of Spin-Forbidden Reactions. *Reviews in Computational Chemistry*, 20:101–152, 2004.
- [50] Chiodo, S. G. & Russo, N. Determination of Spin-orbit coupling contributions in the framework of density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 29:912, 2008.
- [51] Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S., Windus, T. L., Dupuis, M., and Montgomery, J. A. General atomic and molecular electronic structure systems. *J. Comput. Chem.*, (14):1347–1363, 1993.
- [52] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 revision e.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [53] Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics, Revised Edition*. Addison-Wesley, USA, 2^a ed edition, 1994.
- [54] Yarkony, D. R., Domcke, W., and Köppel, H. *Conical intersections: Electronic structure, dynamics and spectroscopy*. World Scientific, 2004.
- [55] Yarkony, D. R. Conical intersections: the new conventional wisdom. *J. Phys. Chem. A*, (105):6277–6293, 2001.
- [56] Wittig, C. The Landau-Zener formula. *J. Phys. Chem. B*, (109):8428–8430, 2005.
- [57] Lykhin, A. O., Kaliakin, D. S., Depolo, G. E., Kuzubov, A. A., and Varganov, S. A. Nonadiabatic transition state theory: Application to intersystem crossings in the active sites of metal-sulfur proteins. *International Journal of Quantum Chemistry*, 116(10):750–761, 2016.
- [58] H. Nakamura, H. *Nonadiabatic transition: concepts, basic theories and applications*. World Scientific, 2002.
- [59] P. V. Coveney, M. S. Child, and A. Barany. The two-state S matrix for the Landau-Zener potential curve crossing model: predissociation and resonant scattering. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 18(23):4557, 1985.

- [60] Zhu, C. & Nakamura, H. Theory of nonadiabatic transition for general two-state curve crossing problems. ii. landau-zener case. *The Journal of Chemical Physics*, 102(19):7448–7461, 1995.
- [61] Zhu, C. & Nakamura, H. Theory of nonadiabatic transition for general two-state curve crossing problems. 1. nonadiabatic tunneling case. *The Journal of Chemical Physics*, 101(12):10630–10647, 1994.
- [62] Liu, S., Srinivasan, S., Tao, J., Grady, M., Soroush, M., and Rappe, A. Modeling spin-forbidden monomer self-initiation reactions in spontaneous free-radical polymerization of acrylates and methacrylates. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118:9310–9318, 2014.
- [63] William H. Miller, Nicholas C. Handy, and John E. Adams. Reaction path hamiltonian for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1):99–112, 1980.
- [64] Laidler, K. J. and King, M. C. The development of transition-state theory. *J. Phys. Chem.*, 87:2657–2664, 1983.
- [65] Becke, A. D. . Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648–5652, 1993.
- [66] Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.
- [67] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [68] Tao, J. M., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., and Scuseria, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.*, 91:146401, 2003.
- [69] Godbout, N., Salahub, D. R., Andzelm, J., and Wimmer, E. Optimization of gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. part i. boron through neon, optimization technique and validation. *Can. J. Chem.*, 70:560–571, 1992.
- [70] Kendall, R. A., Dunning Jr, T. H., and Harrison, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.*, 96:6796–6806, 1992.
- [71] Drebov, N. & Ahlrichs, R. Small clusters of aluminum and tin: Highly correlated calculations and validation of density functional procedures. *The Journal of Chemical Physics*, 134(12):124308, 2011.
- [72] Abbas Farazdel and Michel Dupuis. On the determination of the minimum on the crossing seam of two potential energy surfaces. *Journal of Computational Chemistry*, 12(2):276–282, 1991.
- [73] Glowacki, G. et al. *Faraday discussions*, 147:173–188, 2010.

- [74] Isaac B. Bersuker. Pseudo-jahn–teller effect—a two-state paradigm in formation, deformation, and transformation of molecular systems and solids. *Chemical Reviews*, 113(3):1351–1390, 2013. PMID: 23301718.
- [75] Xiaolei Zhu. Jahn-teller distortion geometries and electronic structures of Ga_3Ge , Ga_3Ge_3 , and their ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(2):512 – 520, 2007.
- [76] Marko Perić, Ljubica Andjelković, Matija Zlatar, Claude Daul, and Maja Gruden-Pavlović. Dft investigation of the influence of jahn–teller distortion on the aromaticity in square-planar arsenic and antimony clusters. *Polyhedron*, 80:69 – 80, 2014. Leovac Special Issue.
- [77] Van Tan Tran and Quoc Tri Tran. Quantum chemical study of the low-lying electronic states of $\text{VSi}_3-/0$ clusters and interpretation of the anion photoelectron spectrum. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(29):5950–5957, 2016. PMID: 27389039.
- [78] Panaghiotis Karamanis, Daisy Zhang-Negrerie, and Claude Pouchan. A critical analysis of the performance of conventional ab initio and dft methods in the computation of Si_6 ground state. *Chemical Physics*, 331(2–3):417 – 426, 2007.
- [79] Alexander Baldes, Rebekka Gulde, and Florian Weigend. Jahn–teller distortion versus spin–orbit splitting: Symmetry of small heavy-metal atom clusters. *Journal of Cluster Science*, 22(3):355–363, 2011.
- [80] Krishnan Balasubramanian. Group theoretical treatment of jahn–teller versus spin-orbit effects on geometries, rovibronic levels and nuclear spin species of bismuth and antimony clusters. *Molecular Physics*, 107(8-12):797–807, 2009.
- [81] Cox, D. M. , Trevor, D. J., Whetten, R. L., and Kaldor, A. Magnetic behavior of free-iron and iron oxide clusters. *Physical Review B*, 32(11):7290, 1985.
- [82] Fluendy, M. A. D., Martin, R. M., and Muschlitz, E. E. Hydrogen atom scattering: velocity dependence of total cross section for scattering from rare gases, hydrogen and hydrocarbons. *The journal of chemical physics*, 46(6):2172, 1966.
- [83] Manaa, M. R. & Yarkony, D. R. Nonadiabatic perturbations and fine structure splittings in the $1\sigma_g$, $2\sigma_g$, $3\Pi_g$ states of B_2 : An analysis based on adiabatic and rigorous diabatic states. *The journal of chemical physics*, 8204(1994), 1996.
- [84] Koseki, S. and Gordon, M. S. Main group effective nuclear charges for spin-orbit calculations. *Journal of Physical Chemistry*, 99(34):12764–12772, 1995.