



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

**“ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN DINÁMICA
Y NO DINÁMICA Y SU DEPENDENCIA DE LA ESTRUCTURA
ELECTRÓNICA.”**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FIS. ANTONIO TONATIÚH RAMOS SÁNCHEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. ILYA KAPLAN SAVITSKY

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. EFRAÍN RAFAEL CHÁVEZ LOMELÍ

INSTITUTO DE FÍSICA

DRA. MARCELA BELTRÁN SÁNCHEZ

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL DEL 2018.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Datos del jurado

Dr. Vladimir Bassiouk Evdokimenko

Dr. Ilya Kaplan Savitsky

Dr. Sergei Fomine

Dr. Francisco Miguel Castro Martínez

Dr. Rubén Santamaría Ortiz

A mis padres, hermano, Damián, Fabián, Vanessa, y Man.

Acknowledgement

I have always believed that one should appeal more to people's hearts than their minds, and that there is always more to express and to learn. Often what seems to be missing is time. Sometimes there is much to say, much to be grateful for, but there are insufficient words to fully express those feelings. Other times... a simple smile suffices to communicate all the gratitude that lives inside oneself. Isn't that beautiful? Your entire self in one very simple smile. I am sure that for everyone, not just for me, giving thanks is the most difficult of all tasks: there is so much to tell, and only a few paragraphs to do so. In the following lines, I would like to thank all the people who have been with me. Without all of you, this project would have never been possible.

To my mother:

Thank you for always being with me, for supporting me, and for giving me the courage and the strength to keep fighting until the end. I wish things were not the way they are now. I wish we could still smile the way we did before. Thanks for holding my hand when I needed it the most. Thanks for smiling. I am convinced that we will be able to laugh again, and that we will be able to do so even louder than before! This is the second part of my journey, a journey that would have been incomplete without you. Thank you, again, for being there. I could not have done it without you.

"Somewhere over the rainbow blue birds fly and the dreams that you dream of, dreams really do come true. Someday I'll wish upon a star wake up where the clouds are far behind me, where trouble melts like lemon drops high above the chimney tops. That's where you'll find me.

I hear babies cry and I watch them grow they'll know much more than we'll ever know, and I think to myself what a wonderful world".

George Douglas / George David Weiss / Bob Thiele

To my brother:

I wish things were different. I wish that one could simply choose another path in life and move on. Yet, I'm sure that you can handle this and succeed. I believe that you have the strength and the courage to make your own path in life no matter how difficult it could turn out. Be brave and never stop believing in you. We have all made mistakes, some more terrible than others. It takes time to recover from them, but it is always possible to find our way again. Don't listen to people who tell you that "you can't do that", that "you'll never be someone", that "you aren't good enough, blah blah blah". Just put on your headphones, raise the volume of your music, and keep going. You'll reach your goals in the end. I mean, look at me. Teachers and people always said that I'd be good for nothing since I was in high school.

You are a great person! You just need to find your balance and your rhythm. Never stop fighting. At the end of a difficult path that has been well traveled, there is a precious treasure. I believe in you, so *keep calm* and *do physics*. Always remember that I love you.

“It’s not the end of the road that teaches us. It’s how we traveled along the road that make us wise.”

“The word “wise” has only four letters and can be pronounced in less than 4 seconds, but it takes a lifetime to acquire it”.

Antonio Ramos

To Damian and Fabian:

Thank you very much for accompanying me in this journey. We had great times together, didn’t we? We learned from each other, we grew up together, we played together, and we survived together. Both of you will always be in my heart.

Thank you, Fabian, for showing me that I could fly, for teaching me that a smile is more valuable than gold. Thanks for having been my brother and for having allowed me to be your brother.

“Beyond the door there’s peace I’m sure, and I know there’ll be no more tears in heaven. I must be strong and carry on ‘cause I now I don’t belong here in heaven.”

Eric Clapton

Damian you’re my brother, and I love you: *brothers in rides, brothers in arms.*

To Vanessa

Thank you for being part of my life, for listening to me, for walking with me along this second journey. You have taught me that even in the coldest day, I can always count on your smile and heart. Thank you for showing me that I still have *a beautiful mind*. You light up my life.

“Come stop your crying. It will be alright. Just take my hand and hold it tight. I will protect you from all around you. I will be here. Don’t you cry. For one so small, you seem so strong. My arms will hold you, keep you safe and warm. This bond between us can’t be broken I will be here don’t you cry.”

Phil Collins

To Alberto

Thank you very much for being part of this project. Without you, this would have been impossible. Thanks for your help, your guidance, and your friendship. Thanks for being a great friend.

To Dr. Kaplan

Thank you for this project, for the opportunity of working with you, for the knowledge you shared with me, and for the support you gave me along the way. Thanks for your time, words, correction, and advice that made possible the completion of this project.

To all jury

To each one of you, thank you very much for your time, dedication, corrections, suggestions, and expert advice that made possible the completion of this project. Thanks to your feedback, this work acquired a better direction and will hopefully continue to interest future generations.

Antonio Tonatiúh Ramos Sánchez

Abril 2018

Índice general

Introducción.....	1
1 Principios básicos para resolver la ecuación de Schrödinger.....	3
1.1 Principio variacional.....	3
1.2 Ecuación de Schrödinger.....	5
1.2.1 Átomos multi-electrónicos.....	5
1.2.2 Moléculas.....	7
1.3 Aproximación adiabática.....	8
1.4 Método de Hartree-Fock.....	11
2 Métodos que toman en cuenta la correlación electrónica.....	16
2.1 Métodos de Interacción de Configuración.....	17
2.1.1 La corrección de Davidson.....	19
2.1.2 Campo Auto-consistente Multiconfiguracional.....	20
2.1.3 Espacio Activo Completo del Campo Auto-consistente.....	21
2.1.4 Interacción de Configuración Multireferencial.....	22
2.2 Método de Cúmulos Acoplados.....	22
3 Correlación Electrónica.....	25
3.1 Energía de Correlación Dinámica y no-Dinámica.....	26
4 Límite Completo del Conjunto de Base.....	27
5 Resultados y discusión.....	29
5.1 Dímero de Nitrógeno.....	30
5.2 Dímero de Flúor.....	32
5.3 Dímeros de Neón y Argón.....	34
5.4 Discusión de resultados comparativos.....	42
6 Conclusiones.....	47
Bibliografía.....	49

Introducción

Es bien sabido que la ecuación de Schrödinger solo puede ser resuelta de manera exacta para el átomo de Hidrógeno. El abordar un sistema compuesto de más átomos o moléculas lleva a una complicación significativa en la ecuación, así como en el tratamiento matemático necesario para resolverla. Dada la necesidad de estudiar sistemas cada vez más complejos y completos, es necesario recurrir a una serie de aproximaciones para encontrar las soluciones necesarias. La primera de éstas corresponde a la *aproximación adiabática* o *aproximación de núcleo fijo*, y las posteriores a métodos más completos como son: *Hartree-Fock* (HF), *Cúmulos Acoplados* (CC¹), *Configuración de Interacción* (CI), entre otros, llamados *ab initio*.

En 1957 Per-Olov Löwdin [1] proporciona la definición formal de la llamada *energía de correlación electrónica*, o bien, de la energía que existe entre los movimientos inmediatos de los electrones en un sistema. Sin embargo, ya se contaba con trabajos previos referentes a dicha energía a pesar de la carencia de una definición formal. Un ejemplo de esto es el trabajo realizado por E. Wilmer [2], quien en 1931 intentó (en las propias palabras del autor) calcular la energía de correlación para los electrones en metales utilizando la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger. A partir de ese entonces varios estudios y trabajos han sido desarrollados, siempre buscando la obtención de resultados más precisos a partir de métodos cada vez más exactos, y menos complejos.

Es en los trabajos realizados por Sinanoğlu et. al [3-6], donde se observa que es posible dividir la energía de correlación total en dos partes: *energía de correlación dinámica*, y *energía de correlación no-dinámica*. La primera es transferible de un sistema a otro y se encuentra más presente en la geometría de equilibrio del sistema, mientras que la segunda no, estando presente en la región de la ruptura del enlace químico. Esto permite una mayor caracterización de los sistemas bajo estudio, así como el desarrollo de esquemas propios a cada una de estas energías.

Muchos esfuerzos se han realizado, por parte de la comunidad científica, para obtener las energías de los sistemas multiatómicos utilizando muchos de los enfoques e ideas mencionadas anteriormente. Si bien, los dímeros son los cúmulos más pequeños que se tienen, no hace de ellos, desde el punto de vista teórico, los más sencillos. En el presente trabajo se escogen los dímeros de Nitrógeno, Flúor, Neón, y Argón por la “simpleza” estructural que poseen, prestando especial atención en los resultados de los últimos dos debido al tipo de interacciones que presentan: ambos átomos son más pesados y pertenecientes a la familia de los gases nobles. El cálculo de las energías se lleva a cabo a través de los métodos *ab initio*: método *restrictivo de Hartree-Fock* (RHF²), *Cúmulos Acoplados* con interacciones dobles y triples no-iterativas (CCSD(T)³), *Espacio Activo Completo del Campo Auto-consistente* (CAS SCF⁴), e *Interacción de Configuraciones Multi-*

¹ Coupled Cluster.

² Restricted Hartree-Fock.

³ Coupled Cluster with Single, Double, and Triple noniterative excitations.

⁴ Complete Active Space Self-Consistent Field.

referencial (MRCI⁵). Esta última aplicada con interacciones simples, dobles, y con la corrección de Davidson.

Al igual que en la mayoría de los trabajos que hasta el momento se han publicado, los cálculos de las energías se desarrollan a través de un software especializado en dichos métodos. Para este proyecto el software utilizado es *Molpro*, versión 2010.1. La obtención de las energías se hace a partir de los conjuntos de bases de Dunning (aug-cc-pCVnZ) más completos. Sin embargo, a pesar de la exactitud que los cálculos puedan tener, los recursos computacionales son limitados, existiendo siempre un truncamiento en la longitud matemática de estas bases, llevando a un error en los resultados finales. Para remediar esta falta de exactitud a lo largo de los años y trabajos, se han propuesto varios esquemas a partir de consideraciones teóricas y experimentales que tienen como objetivo obtener el resultado completo en el límite infinito de la base. Estos esquemas son únicamente posibles en los conjuntos de base de Dunning, y son denominados *límite completo del conjunto de base*. El esquema seleccionado para el desarrollo de los presentes cálculos es el propuesto por Helgaker et. al [7-9].

Los resultados, así como el análisis de los mismos, se presentan en una colección de tablas y gráficas para cada uno de los dímeros seleccionados, comparando la exactitud de los valores obtenidos para cada una de las bases y de los métodos. Finalmente se construye una tabla mostrando una comparación entre los valores teóricos y experimentales para las constantes R_0 y D_e en cada uno de los dímeros, junto con la tendencia de las energías de correlación a partir de ser consideradas como funciones del número de electrones. Se concluye que: para los primeros dos dímeros (Nitrógeno y Flúor) la exactitud de resultados se encuentra en los métodos CCSD(T), MRCISD, y MRCISD(+Q), dependiendo la elección del propósito del investigador, mientras que para el Neón y el Argón la ventaja se encuentra en el método de CCSD(T), dejando en claro que el uso de CAS SCF, MRCISD, y MRCISD(+Q) se basa en la correcta elección del espacio activo a utilizar; la tendencia de las energías de correlación total y dinámica pertenecen a curvas de tipo decreciente, mientras que para la correlación no dinámica es necesario el estudio de más elementos de ambos tipos: capa abierta y capa cerrada.

⁵ Multireferencial Configuration Interactions.

1 Principios básicos para resolver la ecuación de Schrödinger

1.1 Principio variacional

Dentro de la mecánica cuántica dos rigurosos métodos matemáticos son usados para dar solución a la ecuación de Schrödinger: *el método variacional y la teoría de perturbaciones*. A lo largo de este trabajo únicamente se estará utilizando el primero, el cual se describe a continuación.

Es posible obtener la ecuación de Schrödinger a partir de la formulación general del método variacional. Se parte del valor esperado del Hamiltoniano $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ para una función cualquiera $\Psi \in \mathcal{H}$, y se pretende encontrar el extremo de E con la condición de normalización $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. El problema es formulado como el extremo incondicionado de un funcional \mathcal{J} con $\lambda \in \mathbb{R}$ ⁶ un multiplicador de Lagrange. Se toma \mathcal{J} tal que

$$\mathcal{J} = \langle \Psi | \hat{H} - \lambda | \Psi \rangle, \quad (1.1)$$

y se toma la variación con respecto a Ψ o a Ψ^* . Dado el carácter complejo de Ψ , la variación de Ψ y Ψ^* se puede efectuar de manera independiente:

$$\delta \mathcal{J} = \int \Psi^* (\hat{H} - \lambda) \delta \Psi dv = 0, \quad (1.2)$$

$$\delta \mathcal{J} = \int \delta \Psi^* (\hat{H} - \lambda) \Psi dv = 0. \quad (1.3)$$

Las variaciones $\delta \Psi$ y $\delta \Psi^*$ son arbitrarias, de manera que estas no pueden ser igual a cero. De (1.2) se obtiene que:

$$\hat{H} \Psi^* = \lambda \Psi^*; \quad (1.4)$$

mientras de (1.3):

$$\hat{H} \Psi = \lambda \Psi. \quad (1.5)$$

Por lo que el significado físico correcto de λ corresponde a la energía. De manera que (1.4) y (1.5) corresponden a la ecuación de Schrödinger para la función de onda conjugada y normal respectivamente.

⁶ \mathbb{R} denota al conjunto de los números reales.

A partir del hecho de que $E_0 \leq E_n$, para toda $n \in \mathbb{N}$ tal que $n > 0$, es posible enunciar el siguiente teorema [10, 11]:

Teorema Variacional

Sea \hat{H} el operador Hamiltoniano y E_0 el eigenvalor más bajo de \hat{H} . Entonces para toda $\Psi \in \mathcal{H}$ se cumple que

$$E_0 \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (1.6)$$

cumpléndose la igualdad sí y solo sí $\Psi = \Psi_0$, la función precisa del estado base.

La demostración parte de la siguiente manera: dado que el conjunto de funciones en el espacio de Hilbert es completo⁷, se tiene que:

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle.$$

Tomando que $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ y que $\langle \psi | \psi \rangle = 1, \forall n \in \mathbb{N}$, se sigue que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_m \sum_n a_m^* a_n E_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle, \\ \sum_n |a_n|^2 &= 1. \end{aligned} \quad (1.7)$$

De la ortonormalidad de las funciones:

$$\begin{aligned} &\sum_n |a_n|^2 E_n \\ &\geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

De (1.8) se sigue que $E_0 \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. Por lo tanto, la energía variacional siempre es mayor que el valor exacto de la energía del estado base.

⁷ Es importante no confundir la completitud del espacio de Hilbert, con la completitud del conjunto de funciones en el espacio. El segundo significa que cualquier función sobre dicho espacio puede ser representada como combinación lineal de un conjunto de funciones en el mismo.

1.2 Ecuación de Schrödinger

1.2.1 Átomos multi-electrónicos

En 1929 Dirac escribió sobre los principios de la teoría cuántica [12]: “*La teoría general de la mecánica cuántica se encuentra casi completa, las imperfecciones que aún en ella yacen se encuentran conectadas con el ajuste exacto de la teoría con las ideas de la relatividad. Esto origina dificultades solo cuando se involucran partículas de altas velocidades, y son por lo tanto carentes de importancia en la consideración de estructuras atómicas y moleculares, y en las reacciones químicas ordinarias...Las leyes físicas subyacentes necesarias para la teoría matemática para gran parte de la física y toda la química son por lo tanto completamente conocidas, y la única dificultad es el hecho de que la aplicación exacta de éstas leyes lleva a ecuaciones demasiado complicadas para ser resueltas.*” (traducción A. R.).

Es bien sabido que estas ecuaciones no son posibles de resolver de forma exacta, sin embargo, a lo largo de los años ha sido posible derivar soluciones aproximadas. En el caso de las moléculas se establece una nueva disciplina llamada *química cuántica*, esta fue creada y centrada en la aplicación de la teoría cuántica a la estructura molecular y a la predicción de las propiedades moleculares. El mayor problema siempre ha sido el determinar las eigenfunciones moleculares. Las soluciones analíticas exactas a la ecuación de Schrödinger solo han sido derivadas para el átomo de hidrógeno, y para el ion molecular del mismo. Eigenfunciones a sistemas más complejos solo pueden ser obtenidas en forma aproximada, es decir, usando métodos de aproximación.

La ecuación de Schrödinger describe a una partícula de masa m la cual se está moviendo bajo la acción de un cierto potencial V . En términos prácticos, y despreciando algunos efectos relativamente pequeños⁸ para átomos ligeros, es posible resolver de forma exacta la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno, y obtener expresiones para las energías y las funciones de onda. Sin embargo, si se agrega un segundo electrón, la ecuación se vuelve imposible de resolver debido a las complicaciones matemáticas que presenta en el método de solución.

Si se agrega ese segundo electrón a un núcleo con Z protones y se fija un sistema de referencia como el que se muestra en la figura 1.1, el Hamiltoniano correspondiente al sistema se escribe como:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} (\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_2}^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Ze^2}{\|\mathbf{r}_1\|} + \frac{Ze^2}{\|\mathbf{r}_2\|} - \frac{e^2}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} \right). \quad (1.9)$$

Los primeros términos corresponden a la energía cinética de cada uno de los electrones, mientras que los últimos tres son la atracción entre el núcleo y el primer electrón,

⁸ Efectos como interacciones magnéticas, masa finita del núcleo, relatividad especial, entre otras. Para átomos pesados es necesario tomar en cuenta efectos relativistas.

la atracción entre el núcleo y el segundo electrón, y el último la repulsión entre los dos electrones. Lo que dificulta la resolución de (1.9) es el término $1/\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|$, quien ocasiona que la ecuación ya no sea de tipo separable.

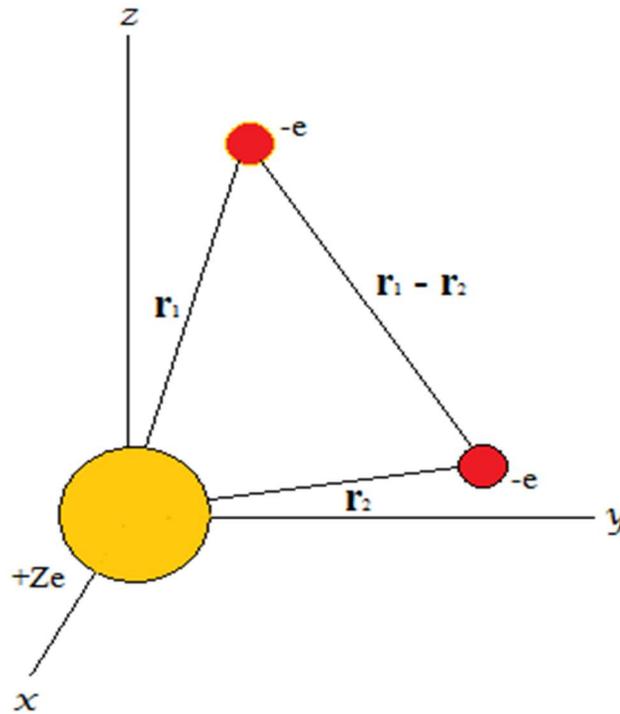


Figura 1.1. Sistema de átomo con dos electrones.

Si ahora se considera un núcleo con Z protones y N electrones, el operador Hamiltoniano se escribirá como [13]:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\|\mathbf{r}_i\|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|}. \quad (1.10)$$

Al igual que en (1.9): la primera suma representa la energía cinética para cada uno de los N electrones, y la segunda la atracción entre los electrones y el núcleo para un átomo neutro, es decir $Z = N$. En la última suma, la correspondiente a las repulsiones interelectrónicas, la restricción sobre los subíndices $j > i$, para todo $i, j \in \{1, \dots, N\}$, evita tomar en cuenta cada repulsión dos veces, omitiendo términos como $1/\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i\|$. Para este tipo de átomos, una de las formas de encontrar una correcta función de onda es primero obtener una aproximación a partir del método de Hartree-Fock⁹. Dicho método se basa en el uso de orbitales atómicos y moleculares para sistemas multi-electrónicos [13].

⁹ Este método se discutirá apropiadamente más adelante.

1.2.2 Moléculas

Todas las características anteriores consideradas para sistemas multi-electrónicos complican de manera considerable la resolución del sistema por parte de la ecuación de Schrödinger, aun cuando solo se considera un núcleo atómico. Lo cual hace suponer que, si el sistema se va complicando al considerar más de un núcleo, la forma de intentar resolverlo se verá igualmente afectada. Por lo cual, cálculos como estos no es posible desarrollarlos en lápiz y papel, sino a través de complejos programas especializados. En la práctica no es posible usar el Hamiltoniano completo para un sistema molecular debido a que este posee las energías cinéticas nuclear y electrónicas, las interacciones electrostáticas entre las partículas cargadas, y las interacciones entre los momentos magnéticos debidos al espín y a los movimientos orbitales de los núcleos y los electrones.

La teoría de interacciones moleculares está basada en la naturaleza cuántica del electrón, y en el movimiento nuclear que obedece la ecuación de Schrödinger para un sistema de moléculas interactuantes. Si se toma un sistema de dos moléculas cualesquiera A y B con n_A y n_B núcleos, y N_A y N_B electrones respectivamente, las funciones de onda que describan a este sistema deben de satisfacer la ecuación estacionaria de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}', \mathbf{r}') = E\Psi(\mathbf{R}', \mathbf{r}'). \quad (1.11)$$

Donde las $3(n_A + n_B)$ coordenadas nucleares se denotan por \mathbf{R}' , mientras que las $3(N_A + N_B)$ coordenadas electrónicas son denotadas por \mathbf{r}' , y $\Psi \in \mathcal{H}$. Ambos sistemas son relativos a las coordenadas del laboratorio. El operador Hamiltoniano (no-relativista) de este sistema está representado principalmente por la suma de tres términos: \hat{H}_A , \hat{H}_B , y \hat{V}_{AB} . Los dos primeros corresponden a los Hamiltonianos de las moléculas aisladas, y el último es el operador de interacción de Coulomb entre ambas.

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V}_{AB}; \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_A = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{n_A} \frac{1}{M_a} \nabla_{\mathbf{R}'_a}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_A} \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{z_a e^2}{\|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_a\|} + \sum_{i < j}^{N_A} \frac{e^2}{\|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j\|} \\ & + \sum_{a < b}^{n_A} \frac{Z_a Z_b e^2}{\|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b\|} \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{AB} = & - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_a e^2}{\|\mathbf{r}'_j - \mathbf{R}'_a\|} - \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_b e^2}{\|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_b\|} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{e^2}{\|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j\|} \\ & + \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a Z_b e^2}{\|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b\|}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

El operador \hat{H}_B posee la misma estructura de (1.13): los primeros dos términos corresponden a las energías cinéticas de los núcleos y los electrones respectivamente, el tercero describe la atracción entre los electrones y el núcleo, y los últimos dos son las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo. En el caso de (1.14) los primeros dos términos representan la atracción de los electrones de una molécula hacia la otra, y los últimos dos las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo entre las moléculas A y B [14], App. 3.

Es obvio que la expresión completa para (1.12) es imposible de resolver exactamente debido a la gran cantidad de términos, y sobre todo a aquellos que representan las repulsiones entre electrón-electrón, electrón-núcleo, y núcleo-núcleo. La solución a estos inconvenientes se da a partir de tomar varias aproximaciones a los sistemas, la primera de ellas es la llamada *aproximación adiabática*, o *aproximación de núcleo fijo*. Esta junto con las demás aproximaciones utilizadas serán discutidas a lo largo de los siguientes capítulos.

1.3 Aproximación adiabática

La simplificación fundamental para la resolución de (1.12) consiste en la separación de los movimientos nucleares y electrónicos. A este concepto se le denomina *aproximación adiabática*. A lo largo de esta sección el desarrollo a seguir corresponde a la referencia [14] App. 3.

Si se aborda el problema para el caso de dos átomos A y B , y se enumeran los electrones de 1 a N tal que $N = N_A + N_B$, es posible expresar el operador Hamiltoniano como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M_a} \nabla_{\mathbf{R}'_a}^2 + \frac{1}{M_b} \nabla_{\mathbf{R}'_b}^2 \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a e^2}{\|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_a\|} + \frac{Z_b e^2}{\|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_b\|} \right) \\ & + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{\|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j\|} + \frac{Z_a Z_b e^2}{\|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b\|}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

La energía de interacción es función únicamente de las distancias relativas entre las partículas, y dado que no se tiene interés en colisiones dentro de la molécula es considerable la separación del movimiento total a partir del sistema coordinado del centro de masa. El movimiento traslacional del sistema es separado y se enfoca únicamente al movimiento

relativo de las partículas. Resulta conveniente el escoger el siguiente sistema de coordenadas¹⁰:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b, \quad (1.16)$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i - \frac{M_a \mathbf{R}'_a + M_b \mathbf{R}'_b}{M_a + M_b}. \quad (1.17)$$

A partir de la separación de coordenadas se denomina al operador restante como \hat{H}_{rel} , *Hamiltoniano de movimiento relativo*:

$$\hat{H}_{rel} = \hat{H}_e + \hat{K}_R, \quad (1.18)$$

donde \hat{H}_e es el Hamiltoniano que describe el movimiento electrónico, y \hat{K}_R es el operador de energía cinética del movimiento nuclear y del término *masa-polarización*:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{Z_b}{r_{bi}} \right) e^2 + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b e^2}{R}; \quad (1.19)$$

$$\hat{K}_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2(M_a + M_b)} \left[\sum_i \nabla_{r_i}^2 + 2 \sum_{i<j} \nabla_{r_i} \cdot \nabla_{r_j} \right]. \quad (1.20)$$

Las ecuaciones (1.18)-(1.20) proporcionan un resultado exacto y equivalente a la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano (1.15). En (1.19) el término $r_{xi} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}'_x\|$ representa la distancia entre el electrón i y el núcleo x , tal que $x = A, B$; mientras que $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$ es la distancia entre los electrones i y j . El término μ de la ecuación (1.20) corresponde a la masa reducida. En este punto se toma en cuenta la diferencia de movimiento que existe entre los electrones y el núcleo, de manera que a una primera aproximación el segundo puede ser tomado en reposo, y \hat{H}_e se considera como el Hamiltoniano a *núcleo-fijo*.

La solución, desconocida, a la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano (1.15) puede ser representada como una serie expandida sobre el conjunto completo de eigenfunciones $\{\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$:

¹⁰ En [15] página 221, se lleva a cabo el mismo análisis tomando en cuenta al origen como el centro geométrico en lugar del centro de masa. Lo que lleva a una expresión diferente para el operador Hamiltoniano.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n^N \chi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.21)$$

donde los coeficientes $\chi(\mathbf{R})$ dependen del conjunto \mathbf{R} , es decir, de las tres coordenadas relativas al movimiento del núcleo. Mientras $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \in \mathcal{H}$ es la función de onda del movimiento electrónico y depende de la distancia \mathbf{R} al núcleo de forma paramétrica, y del conjunto de las $3N$ coordenadas \mathbf{r} de los electrones relativos al marco del centro de masa. Esta última satisface la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano \hat{H}_e :

$$\hat{H}_e \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.22)$$

tal que $E_n(\mathbf{R})$, la energía del n -ésimo nivel, es función de las distancias entre el núcleo. La función (1.21) debe satisfacer la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano relativo:

$$\hat{H}_{rel} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.23)$$

A partir de la expresión completa para (1.21), si se multiplica (1.23) por $\psi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, para toda n , se integra sobre r , y se toma la ortonormalidad del conjunto de funciones $\{\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ se obtiene el conjunto de las siguientes ecuaciones acopladas:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(\mathbf{R}) - E \right] \chi_m(\mathbf{R}) = \sum_n^N \hat{W}_{mn}(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}). \quad (1.24)$$

Donde $m = 1, 2, \dots$, y el operador $\hat{W}_{mn}(\mathbf{R})$ tiene la siguiente forma:

$$\hat{W}_{mn}(\mathbf{R}) = \int \left[\frac{\hbar^2}{\mu} \nabla_R \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \nabla_R - \hat{K}_R \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi_m^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dV_r. \quad (1.25)$$

A pesar de que la ecuación (1.24) es exacta, solo puede ser resuelta a partir de métodos aproximados. El término $\hat{W}_{mn}(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R})$ es pequeño debido a las diferencias que hay entre la masa del núcleo y los electrones. Si junto con lo anterior se considera que las curvas correspondientes al término \hat{W}_{mn} están lo suficientemente separadas para toda n tal que $n \neq m$, es posible afirmar que $\hat{W}_{mn} \rightarrow 0$. Reescribiendo la expresión (1.24) como sigue:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(\mathbf{R}) \right] \chi_{mv}(\mathbf{R}) = E_{mv} \chi_{mv}(\mathbf{R}). \quad (1.26)$$

La expresión (1.26) es la *aproximación de Born-Oppenheimer*, donde la energía correspondiente al movimiento electrónico en el m -ésimo estado cuántico, $E_m(\mathbf{R})$, representa la energía potencial para el movimiento nuclear¹¹. La función de onda del sistema se reduce a un producto:

$$\Psi_{mv}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{mv}(\mathbf{R}). \quad (1.27)$$

A cada m -ésimo estado cuántico de los electrones le corresponde un cierto conjunto de estados en el núcleo. Estos últimos se caracterizan por los números cuánticos ν . La configuración en el equilibrio nuclear, R_0 , está determinada por la condición de mínimo en la energía potencial $E_m(\mathbf{R})$. Born señaló que la energía potencial adiabática puede ser corregida si se le añade la contribución diagonal de las interacciones electrón-núcleo llamadas *interacciones vibrónicas*. A esta última aproximación se le conoce como la *aproximación adiabática de Born*. Dicho de otra forma, ésta corresponde a la conservación de los términos diagonales $\widehat{W}_{mm}(\mathbf{R})$ de la ecuación (1.24), por lo cual (1.26) es reemplazada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \widehat{V}_m(\mathbf{R}) \right] \chi_{mv}(\mathbf{R}) = E_{mv} \chi_{mv}(\mathbf{R}). \quad (1.28)$$

La energía potencial adiabática $\widehat{V}_m(\mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) - \widehat{W}_{mm}(\mathbf{R})$ es llamada *potencial interatómico (intermolecular)*, y el término $\widehat{W}_{mm}(\mathbf{R})$ es llamado *corrección adiabática de Born* [14] App. 3.

1.4 Método de Hartree-Fock

En este método cada electrón está sujeto a moverse en una especie de “campo-auto consistente” formado por el resto de los electrones y el núcleo fijo, es decir, cada electrón se mueve e interacciona en un potencial promedio formado por los potenciales del resto de los electrones y el núcleo. Cada uno de ellos queda caracterizado por una función de onda denotada como $\varphi_m(\mathbf{r})$, donde m representa al conjunto de números cuánticos que describen al estado de un electrón. Dado que solo dos electrones pueden ser descritos por un único orbital (con diferentes orientaciones del espín), estos van a estar descritos por las funciones de espín $\eta_\alpha \left(s_z = \frac{1}{2} \right)$, y $\eta_\beta \left(s_z = -\frac{1}{2} \right)$. De manera que los electrones en el orbital φ_m están descritos por las funciones espín-orbital:

¹¹ Es importante notar que en la aproximación de Born-Oppenheimer la energía potencial para el movimiento nuclear es independiente de la masa del núcleo, en contraste con la aproximación adiabática de Born.

$$\begin{aligned}\psi_{m\alpha}(\mathbf{x}) &= \varphi_m(\mathbf{r})\eta_\alpha(\xi); \\ \psi_{m\beta}(\mathbf{x}) &= \varphi_m(\mathbf{r})\eta_\beta(\xi).\end{aligned}\tag{1.29}$$

Una función de onda de un sistema con configuración de *capa cerrada* y N electrones puede ser escrita a partir del *determinante de Slater*:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \left| \psi_{1\alpha}(\mathbf{1})\psi_{1\beta}(\mathbf{2})\psi_{2\alpha}(\mathbf{3}) \dots \psi_{\frac{N}{2}\beta}(\mathbf{N}) \right| \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(\mathbf{1}) & \psi_{1\alpha}(\mathbf{2}) & \dots & \psi_{1\alpha}(\mathbf{N}) \\ \psi_{1\beta}(\mathbf{1}) & \psi_{1\beta}(\mathbf{2}) & \dots & \psi_{1\beta}(\mathbf{N}) \\ \psi_{2\alpha}(\mathbf{1}) & \psi_{2\alpha}(\mathbf{2}) & \dots & \psi_{2\alpha}(\mathbf{N}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{\frac{N}{2}\beta}(\mathbf{1}) & \psi_{\frac{N}{2}\beta}(\mathbf{2}) & \dots & \psi_{\frac{N}{2}\beta}(\mathbf{N}) \end{vmatrix},\end{aligned}\tag{1.30}$$

donde $\sqrt{N!}$ es la constante de normalización, asumiendo que el conjunto de espín-orbitales $\{\psi_{n\sigma}\}$ es ortonormal y \mathbf{k} en $\psi_{n\sigma}(\mathbf{k})$ representa las coordenadas cuatro-dimensionales del electrón k . En (1.30) cada electrón es caracterizado por su propia función de onda, por ello el método de Hartree-Fock corresponde a la aproximación del single electrón. El Hamiltoniano adiabático, no relativista, para el sistema de N electrones contiene los términos de uno y dos electrones, y está representado como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i<j} \hat{g}_{ij}.\tag{1.31}$$

Donde:

$$\begin{aligned}\hat{f}_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a e^2}{r_{ai}}, \\ \hat{g}_{ij} &= \frac{e^2}{r_{ij}}.\end{aligned}\tag{1.32}$$

En el método de HF, el Hamiltoniano (1.31) debe ser transformado en la suma de operadores Hamiltonianos para un único electrón.

Usando el principio variacional se buscan los orbitales tal que $\delta E = 0$, con la condición $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. De manera que la solución variacional para la función de onda producirá la mejor función de este tipo. A partir de las ecuaciones (1.30)-(1.32), y de la variación se obtienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
E &= \frac{1}{N!} \langle \text{Det}|\varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_N^2| | \hat{H} | \text{Det}|\varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_N^2| \rangle \\
&= 2 \sum_n f_n + \sum_{n,m} (2\alpha_{mn} - \beta_{mn}),
\end{aligned} \tag{1.33}$$

donde:

$$f_n = \langle \varphi_n(\mathbf{i}) | \hat{f}_i | \varphi_n(\mathbf{i}) \rangle, \tag{1.34}$$

$$\alpha_{mn} = \langle \varphi_n(\mathbf{i}) \varphi_m(\mathbf{j}) | \hat{g}_{ij} | \varphi_n(\mathbf{i}) \varphi_m(\mathbf{j}) \rangle, \tag{1.35}$$

$$\beta_{mn} = \langle \varphi_n(\mathbf{i}) \varphi_m(\mathbf{j}) | \hat{g}_{ij} | \varphi_n(\mathbf{j}) \varphi_m(\mathbf{i}) \rangle. \tag{1.36}$$

Se considera el caso cuando el Hamiltoniano no depende de las interacciones del espín, por ese motivo en (1.33)-(1.36) se muestran únicamente la configuración de los orbitales φ_n . Las expresiones (1.35) y (1.36) corresponden a las integrales de Coulomb y de intercambio respectivamente, mientras (1.34) representa las integrales de un electrón. La obtención de las ecuaciones de HF se simplifica al introducir los operadores de Coulomb y de intercambio, ver [14] App. 3:

$$\hat{\alpha}_m(\mathbf{i}) = \int \varphi_m^*(\mathbf{j}) \varphi_m(\mathbf{j}) \hat{g}_{ij} dV_j, \tag{1.37}$$

$$\hat{\beta}_m(\mathbf{i}) = \int \varphi_m^*(\mathbf{j}) \varphi_n(\mathbf{j}) \hat{g}_{ij} dV_j. \tag{1.38}$$

El primero lleva los términos de la energía correspondientes a las repulsiones entre los electrones de la nube, y el segundo la producción de las integrales de intercambio. Aplicando estos operadores a las integrales (1.37) y (1.38) se obtiene que:

$$\alpha_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{\alpha}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{\alpha}_n | \varphi_m \rangle,$$

$$\beta_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{\beta}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{\beta}_n | \varphi_m \rangle.$$

Por lo que la expresión (1.33) se reescribe como:

$$E = 2 \sum_n \langle \varphi_n | \hat{f} | \varphi_n \rangle + \sum_{n,m} \langle \varphi_n | 2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m | \varphi_n \rangle. \tag{1.39}$$

Ahora, se reduce a la búsqueda de un extremo condicional del funcional:

$$J = \sum_n \langle \varphi_n | 2\hat{f} + \sum_m (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) | \varphi_n \rangle - \sum_{m,n} \varepsilon_{mn} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle, \quad (1.40)$$

donde ε_{mn} son los multiplicadores de Lagrange, para todas m, n . Al igualar la variación a cero, ya sea con respecto a φ o a φ^* , y tomar la independencia lineal de las variaciones se obtiene que los orbitales que minimizan la energía son aquellos que son solución a las ecuaciones:

$$\hat{h}^{HF}(\mathbf{i})\varphi_n(\mathbf{i}) = \sum_m \varepsilon_{mn}\varphi_m(\mathbf{i}). \quad (1.41)$$

Donde \hat{h}^{HF} es el operador Hamiltoniano de Hartree-Fock para un electrón:

$$\hat{h}^{HF}(\mathbf{i}) = \hat{f}(\mathbf{i}) + \sum_m [2\hat{\alpha}_m(\mathbf{i}) - \hat{\beta}_m(\mathbf{i})].$$

Dado que el conjunto de eigenfunciones $\{\varphi_n\}$ es ortonormal, para toda n , los multiplicadores de Lagrange de la ecuación (1.41) pueden ser expresados en forma matricial. Es decir, como elementos de matriz:

$$\varepsilon_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{h}^{HF} | \varphi_n \rangle.$$

El Hamiltoniano para un único electrón es invariante bajo cualquier transformación unitaria de los orbitales, por lo tanto, siempre existen aquellas transformaciones unitarias que diagonalizan la matriz hermitiana. De manera que, sin ninguna pérdida de generalidad, es posible reescribir (1.41) utilizando las ecuaciones para los eigenvalores del operador \hat{h}^{HF} . Obteniendo las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\hat{h}^{HF}(\mathbf{i})\varphi_n(\mathbf{i}) = \varepsilon_n\varphi_n(\mathbf{i}), \quad n = 1, 2, \dots, N/2. \quad (1.42)$$

Siendo explícitamente:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \int \varphi_n^*(\mathbf{j}) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_n(\mathbf{i}) dV_j + 2 \sum_{m \neq n} \int \varphi_m^*(\mathbf{j}) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_m(\mathbf{j}) dV_j - \varepsilon_n \right] \varphi_n(\mathbf{i}) - \sum_{m \neq n} \left[\int \varphi_m^*(\mathbf{j}) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_n(\mathbf{j}) dV_j \right] \varphi_m(\mathbf{i}) = 0, \quad n = 1, 2, \dots, \frac{N}{2} \quad (1.43)$$

Esta colección de ecuaciones son no-lineales, integro-diferenciales de tercer orden, de funciones desconocidas.

En los átomos, la presencia de una simetría central permite que las variables en las ecuaciones de Hartree-Fock sean factorizables. La integración sobre las variables angulares reduce el problema únicamente para las funciones radiales. Originalmente, los cálculos de las ecuaciones de HF se llevaban a cabo a partir de métodos numéricos, y los resultados eran almacenados en tablas para las funciones radiales tomando varios valores de r . Sin embargo, dichos procedimientos eran demasiado complicados para el caso de moléculas, ya que no es posible llevar a cabo una factorización. En 1951 C. C. J. Roothaan [15, 16] y G. G. Hall [17] proponen, de manera independiente el uso de funciones en forma de combinaciones lineales de los espín-orbitales como un conjunto de funciones completas llamadas *funciones bases*. De esta manera la resolución del problema se convierte a uno de tipo algebraico.

Sea k el número de orbitales desconocidos φ_n . En las expansiones

$$\begin{aligned}\varphi_n(i) &= \sum_{q=1}^{\nu} c_{qn} \chi_q(i), \\ \varphi_n^*(i) &= \sum_{p=1}^{\nu} c_{pn}^* \chi_p^*(i)\end{aligned}\tag{1.44}$$

para preservar la independencia de los k orbitales φ_n , el conjunto base $\{\chi_q\}$ no debe ser menor que el conjunto φ_n , es decir, $\nu \geq k$. Los coeficientes c_{ij} , para toda i, j , representan la contribución de cada orbital atómico al orbital molecular. Sustituyendo las expresiones de (1.44) en (1.43), multiplicando por $\chi_p^*(i)$, e integrando sobre dV_i , p. a. i , se obtiene un conjunto de ecuaciones algebraicas de tercer orden para los coeficientes c_{qn} . Un desarrollo detallado de este procedimiento se encuentra en [14] App. 3.

2 Métodos que toman en cuenta la correlación electrónica

La mayor deficiencia en el modelo de Hartree-Fock es el reemplazar las interacciones individuales de los electrones por una interacción promedio, es decir, no tomar en cuenta los efectos cuánticos de los movimientos correlacionados de la distribución electrónica. Razón por la cual los electrones “se meten” en el camino de otros llevando a una sobreestimación de la energía de repulsión entre estos, ocasionando un valor más elevado en la energía total. El siguiente paso es la construcción de métodos que tomen en cuenta esta correlación electrónica.

Dado el tamaño de la base (figura 2.1), en los métodos de RHF (*Restricted Hartree-Fock*) y UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*), se cuenta con ν soluciones para las ecuaciones algebraicas [10]:

$$\varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_{\frac{N}{2}}^2 \varphi_{\frac{N}{2}+1}^2 \dots \varphi_\nu, \quad (2.1)$$

donde cada electrón está caracterizado por su propia función de onda, y ocupa algún nivel de energía. En el caso de RHF esta corresponde a la configuración del orbital del estado base:

$$K_0: \varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_{\frac{N}{2}}^2, \quad (2.2)$$

en la cual todos los orbitales están doblemente ocupados [10, 14].

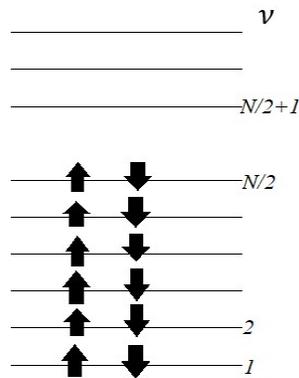


Figura 2.1. Esquema de la configuración de orbitales libres y ocupados.

Para lograr ir más allá del modelo de campo auto-consistente (SCF) y tomar en cuenta la correlación electrónica, se necesita el uso de una función de tipo variacional. Esta debe ser expresada como la combinación lineal de diferentes configuraciones de orbitales construidos a partir de K_0 mediante la transferencia de electrones a orbitales no ocupados (virtuales).

Operacionalmente, se promueven electrones de orbitales moleculares ocupados a orbitales vacíos (figura 2.2) [10, 14].

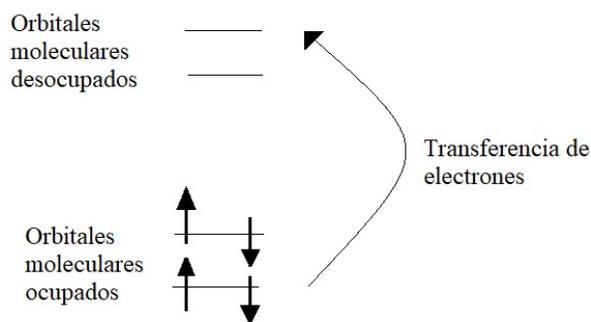


Figura 2.2. Esquema de la transferencia de electrones de orbitales ocupados a orbitales desocupados.

2.1 Métodos de Interacción de Configuración

Siempre ocurre que $\nu > N/2$, donde ν representa el número de funciones en el conjunto base (ver ec. (1.44)), por lo tanto, siempre existen $\nu - N/2$ orbitales virtuales en los cuales los electrones pueden ser excitados. La función de onda variacional posee la siguiente forma [10, 14]:

$$\Psi^{CI} = A_0 \Psi^{HF}(K_0) + \sum_{n,e} A_n^e \Psi((K_0)_n^e) + \sum_{n,e} \sum_{m,i} A_{nm}^{ei} \Psi((K_0)_{nm}^{ei}) + \dots \quad (2.3)$$

donde $(K_0)_n^e$ representa una configuración de excitación single: un electrón ocupando el orbital n en K_0 es excitado hacia el orbital virtual e . $(K_0)_{nm}^{ei}$ es una configuración de doble excitación: dos electrones excitados hacia los orbitales virtuales e y i desde los orbitales n y m respectivamente (figura 2.3) [10].

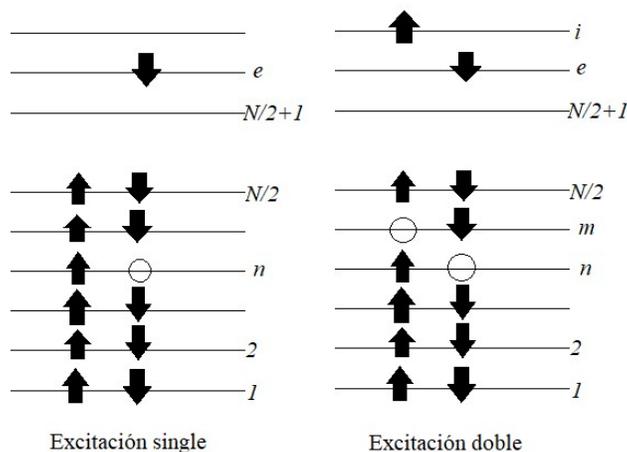


Figura 2.3. Esquema de las primeras dos configuraciones de excitación para el método CI.

La expansión de (2.3) puede incluir todo tipo de l -excitaciones, razón por la cual es conveniente reescribirla de una manera más compacta:

$$\Psi^{CI} = \sum_{j=1}^p A_j \Psi(K_j). \quad (2.4)$$

En la expresión (2.4) los coeficientes A_j , para toda $j \in \{1, \dots, p\}$, son parámetros que deben ser encontrados a partir de la minimización del siguiente funcional variacional:

$$\delta J = \delta \langle \Psi^{CI} | \hat{H} - E | \Psi^{CI} \rangle = 0. \quad (2.5)$$

Dado que las configuraciones de excitación tienen un gran porcentaje de que la densidad de probabilidad se encuentre muy lejos del núcleo, la convergencia es lenta, y se requiere que se incluya una gran cantidad de configuraciones [13]. A partir de (2.4), (2.5), y tomando en cuenta que $\langle \Psi(K_i) | \Psi(K_j) \rangle = \delta_{ij}$ para toda i, j , se obtiene que:

$$\begin{aligned} \delta J &= \delta \left[\sum_{i,j} A_i^* A_j (H_{ij} - E \delta_{ij}) \right] \\ &= \sum_{i,j} (A_j \delta A_i^* + A_i^* \delta A_j) (H_{ij} - E \delta_{ij}) = 0, \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde $H_{ij} = \langle \Psi(K_i) | \hat{H} | \Psi(K_j) \rangle$. De la ecuación (2.6) se sigue que $\delta J = 0$ a variaciones arbitrarias e independientes de δA_i^* y δA_j si los coeficientes A_j satisfacen el sistema de ecuaciones:

$$\sum_{j=1}^p A_j (H_{ij} - E \delta_{ij}) = 0, \quad (2.7)$$

con $i = 1, 2, \dots, p$. El sistema de (2.7) tiene solución distinta de cero si y solo si:

$$\text{Det} | H_{ij} - E \delta_{ij} | = 0. \quad (2.8)$$

La ecuación algebraica (2.8) tiene p raíces. Por cada raíz $E^{(n)}$ es necesario resolver a (2.8), y encontrar el conjunto $\{A_j^{(n)}\}$ de los p coeficientes. El estado base corresponde al valor más bajo de la energía, $E^{(1)} \equiv E_0$. Este determina el conjunto $\{A_j^{(1)}\}$ para la función de onda del estado base [10, 14]:

$$\Psi_0^{CI} = \sum_{j=1}^p A_j^{(1)} \Psi(K_j).$$

La configuración de expansión en esta última expresión es una serie de tipo convergente, el cálculo se vuelve más preciso mientras más configuraciones se tengan. En el cálculo de *configuración de interacción completo* (FCI¹²) se incluyen todas las configuraciones que puedan ser tomadas en cuenta a partir de una base de tamaño v . Sin embargo, incluso utilizando una base de tamaño “modesto”, el número de éstas es extremadamente largo. Por lo cual, generalmente no se incluyen todas las posibles configuraciones. Parte del “arte” del método CI, es el escoger aquellas que puedan aportar más a los cálculos.

Dado que no es posible utilizar FCI excepto para moléculas pequeñas en pequeñas bases, la opción más razonable es utilizar únicamente excitaciones singles y dobles. Estas se denotan como CI S y CI SD respectivamente. En la mayor parte de los cálculos se busca la energía que modifique principalmente a los electrones de valencia, es decir, incluir únicamente configuraciones que involucren excitaciones en estos. La omisión de los electrones del núcleo es llamada *aproximación de núcleo-congelado*¹³ (FC¹⁴) en esta, dichos electrones no forman parte del cálculo CI. La contribución de las excitaciones del núcleo no siempre es pequeña, y dichas contribuciones se modifican ligeramente solo con cambios en el “ambiente”. El uso de la aproximación FC no descalifica a un cálculo del tipo FCI, siempre que se incluyan todas las posibles excitaciones de los electrones de valencia [10, 13, 14].

2.1.1 La corrección de Davidson

Dentro de la teoría de CI se indica que después de las excitaciones dobles, las excitaciones cuádruples siguen en importancia. Los cálculos con moléculas de 10 electrones muestran que la inclusión de las excitaciones simples, dobles, triples, y cuádruples dan el 99% de la energía de correlación en las bases establecidas de trabajo. Para moléculas que contienen únicamente átomos del primer renglón, se ha estimado que el cálculo CI SDTQ da el siguiente porcentaje para la energía de correlación: 98%-99% en moléculas con 20 electrones, 90%-96% para moléculas de 50 electrones, y 80%-90% para moléculas con 100

¹² *Full Configuration Interaction.*

¹³ Esta denominación de la aproximación es propia del autor, y representa la mejor interpretación y traducción del nombre en inglés.

¹⁴ *Frozen-core.*

electrones. A pesar de los buenos resultados que este cálculo pueda tener, involucra demasiados CSFs¹⁵ como para poder llevarse a cabo de manera práctica [13].

Para lograr obtener una estimación de la energía debido a las excitaciones cuádruples, en [19] se propone la siguiente expresión sencilla:

$$\Delta E_Q \approx (1 - A_0^2)(E_{\text{CISD}} - E_{\text{SCF}}), \quad (2.9)$$

donde el A_0 es el coeficiente de la eigenfunción $\Psi(K_0)$ en la expansión (2.4), y E_{CISD} y E_{SCF} son las energías de los métodos CISD y HF-SCF respectivamente. Por ejemplo, un cálculo de la molécula del agua usando la base de cálculo cc-pVDZ¹⁶ en su geometría de equilibrio da los siguientes resultados: $E_{\text{SCF}} = -76.009838$, $E_{\text{CISD}} = -76.150015$, y $A_0 = 0.97874$. Utilizando la expresión de (2.60) se obtiene que $\Delta E_Q \approx -0.005897$. Resultando que $E_{\text{CISD}} = -76.155912$, el cual es un valor bastante cercano al de la energía CISDTQ, -76.157603 [13]. En su trabajo [16], Langhoff y Davidson encontraron que la contribución de las excitaciones cuádruples a la energía de correlación para N_2 era de aproximadamente 24 milihartrees.

2.1.2 Campo Auto-consistente Multiconfiguracional

Una forma de reducir el tamaño de la expansión en CI en cálculos de alta calidad es el método de *campo auto-consistente multiconfiguracional* (MC SCF¹⁷). En este método se varían simultáneamente los coeficientes A_j de la expansión CI, para toda j , y los coeficientes c_{qn} de (1.44) [10, 14]:

$$\Psi^{\text{MCSCF}} = \sum_{j=1}^p A_j \psi(K_j), \quad (2.10)$$

con

$$\begin{aligned} \psi(K_j) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \left| \varphi_{1\alpha} \dots \varphi_{j\beta} \dots \varphi_{\frac{N}{2}\beta} \right|, \\ \varphi_m &= \sum_{q=1}^v c_{mq} \chi_q, \\ \hat{h}^{\text{HF}} \varphi_m &= \varepsilon_m \varphi_m, \end{aligned} \quad (2.11)$$

para toda m . Existen pv^2 coeficientes (p configuraciones y v^2 coeficientes c_{mq}), y las configuraciones $\psi(k_j)$ son seleccionadas a partir de consideraciones físico-químicas. MC

¹⁵ *Configuration State Functions.*

¹⁶ El tema de las bases se aborda completamente en [13].

¹⁷ *Multiconfiguration self-consistent field.*

SCF es evidentemente más preciso que HF ya que cuenta con más configuraciones, y los orbitales en estas son optimizados [10].

Los orbitales óptimos del MC SCF pueden ser encontrados a partir de un proceso iterativo similar al usado en HF. Dada la forma en la que se varían los coeficientes la cantidad de cálculos requeridos a lo largo del proceso es grande. El avance en el uso de las computadoras ha permitido la utilización de los modelos del MC SCF, ya que estos son de particular importancia para los estados excitados [10, 13, 14].

2.1.3 Espacio Activo Completo del Campo Auto-consistente

Una modificación muy usada en el método MC SCF es el llamado *espacio activo completo del campo auto-consistente* (CAS SCF¹⁸). En este, los orbitales son divididos en *orbitales activos* y *orbitales inactivos*: los orbitales inactivos generalmente pertenecen a las capas internas, y estos se mantienen doblemente ocupados en todas las configuraciones. Figura 2.4.

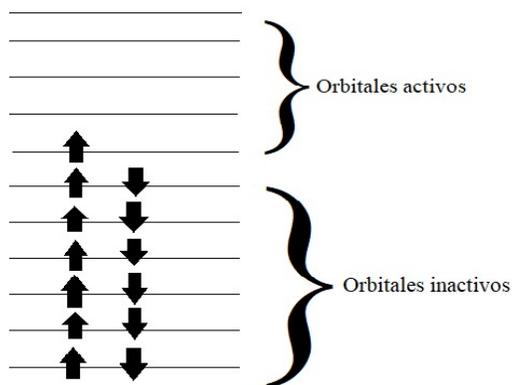


Figura 2.4. Esquema representativo de los orbitales activos e inactivos para CAS SCF.

Los electrones que no se encuentran en los orbitales inactivos son llamados *electrones activos*. Estos se distribuyen entre los orbitales activos de todas las formas posibles, y tienen los mismos eigenvalores de espín y simetría que el estado a ser tratado:

$$\Psi_{CASSCF}^{MCSCF} = \sum_j A_j \Psi(k_j), \quad (2.12)$$

Donde cada K_j , para todo j , incluye orbitales inactivos doblemente ocupados. En un sistema de N electrones con k orbitales inactivos existen $N - 2k$ electrones activos distribuidos entre un conjunto escogido de orbitales activos. De manera que en este espacio

¹⁸ Complete Active Space SCF.

activo de configuración los cálculos FCI son llevados a cabo a un nivel MC SCF. Este es más preciso que un cálculo FCI con núcleos congelados.

2.1.4 Interacción de Configuración Multireferencial

Otro método muy efectivo, en la familia de los CI, es el llamado *interacción de configuración multireferencial* (MRCI¹⁹). Éste combina los métodos directos de CI y MC SCF: en la primera parte se realizan cálculos CAS SCF para un número limitado de configuraciones escogidas a partir de consideraciones fisicoquímicas. Como resultado, se obtienen configuraciones con orbitales optimizados. Estas son mucho más precisas que las construidas con orbitales HF. Después de los cálculos CAS SCF las configuraciones con coeficientes lo suficientemente grandes (usualmente $c_i \geq 0.05$, para toda i) son usadas como configuraciones de referencia. Para p configuraciones de referencia variacional, la función de onda se escoge como:

$$\Psi^{MRCI} = \sum_{r=1}^p \left\{ A_r \Psi(K_r) + \sum_{n,e} (A_r)_n^e \Psi((K_r)_n^e) + \sum_{n,e} \sum_{m,i} (A_r)_{nm}^{ei} \Psi((K_r)_{nm}^{ei}) + \dots \right\} \quad (2.13)$$

De manera que cada configuración que es incluida en la función MC SCF optimizada es utilizada como *configuración de referencia* para construir las configuraciones de excitación single, doble, etc. que van a ser utilizadas en el cálculo directo de CI²⁰.

En la familia de los métodos CI, MRCI es el único que permite obtener resultados precisos para moléculas que poseen electrones d . Sin embargo, incluso para átomos ligeros, también proporciona resultados bastante buenos, los cuales pueden ser comparados con los resultados de *Coupled Cluster* (CC). Ver sección 5.

2.2 Método de Cúmulos Acoplados

Este método fue desarrollado primeramente en la física nuclear entre 1958-1960 por Coester y Kümel [20, 21] en el contexto del estudio de núcleos atómicos. Sin embargo, no pudo ser implementado en esos años debido a que no se tenían los conocimientos necesarios sobre las fuerzas nucleares para realizar los cálculos y hacer una comparación con los experimentos. Fue Čížek [22, 23] quien adaptó el modelo para cálculos moleculares, y fueron Paldus [24-26], Sinanoglu [5, 27-29], y Nesbet [30] en los 1960's, Pople y colaboradores [31], y Bartlett y colaboradores en los 1970's [32, 33] quienes llevaron a cabo la aplicación del mismo. Actualmente es uno de los métodos *ab initio* más populares [13, 14].

La idea del método se basa en una descripción cada vez más exacta de un sistema multi-electrónico: comenzando con la idea de electrones independientes, posteriormente pares

¹⁹ *Multireference Configuration Interaction*.

²⁰ Teóricamente es posible tener todo tipo de excitaciones, sin embargo, en la práctica solo se poseen excitaciones dobles. Es decir, la expresión (2.12) se corta hasta el tercer término de la suma.

independientes, después conjuntos de pares independientes, etc. Se introduce primeramente un determinante especial de Slater²¹, *determinante de referencia* (estado vacío), y se toma una función desconocida para el estado base de la forma [10, 14]:

$$\Psi^{CC} = e^{\hat{T}}\Psi(K_0), \quad (2.1^*)$$

donde $\Psi(K_0)$ es la función del estado base de la función de onda de HF, y $e^{\hat{T}}$ es el operador exponencial de excitación definido a partir de la serie de Macluarin²²

$$e^{\hat{T}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^n}{n!}. \quad (2.15)$$

A \hat{T} se le conoce como el operador de cúmulos, y se representa como una suma:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i, \quad (2.16)$$

con \hat{T}_k el operador de excitación que transfiere k electrones de los orbitales ocupados en K_0 hacia orbitales vacíos de todas las formas posibles, para toda k . Convierte el determinante del estado base en combinaciones lineales de determinantes correspondientes a los k estados excitados [10, 14]:

$$\hat{T}_1\Psi(K_0) = \sum_{e=\frac{N}{2}+1}^v \sum_{n=1}^{N/2} a_n^e \Psi((K_0)_n^e), \quad (2.17)$$

²¹ Puede ser el determinante de Hartree-Fock u otro [18].

²² Para una distancia infinita entre dos moléculas A y B, las funciones Ψ^{CC} y $\Psi(K_0)$ pueden ser expresadas en términos de un producto de las funciones de onda para A y B. Cuando se toma el operador de cúmulos de la forma $\hat{T} = \hat{T}_A + \hat{T}_B$, la función exponencial asegura la forma deseada de la función de onda: $e^{\hat{T}_A + \hat{T}_B}\Psi(K_0) = e^{\hat{T}_A}\Psi(K_0)e^{\hat{T}_B}\Psi(K_0)$ [18].

$$\hat{T}_2 \Psi(K_0) = \sum_{\substack{v \\ e, i = \frac{N}{2} + 1 \\ (e < i)}} \sum_{\substack{N/2 \\ n, m \\ (n < m)}} a_{nm}^{ei} \Psi((K_0)_{nm}^{ei}), \quad (2.18)$$

etc. Por definición \hat{T}_k , para toda k , opera sobre un determinante que contenga espín-orbitales tanto virtuales como ocupados. Como resultado, se tienen determinantes con excitaciones de los orbitales que están ocupados, no de los virtuales. Cuando \hat{T}_k opera sobre orbitales virtuales, el resultado es cero por definición. La función $\hat{T}_1^2 \Psi(K_0)$ contiene únicamente determinantes de Slater doblemente excitados; $\hat{T}_2^2 \Psi(K_0)$ contiene excitaciones cuádruples, y así sucesivamente [13, 15].

Los coeficientes a_n^e , a_{nm}^{ei} , etc., se encuentran a través de un proceso iterativo de un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales. Al igual que en el caso del método CI, no es posible conservar todas las excitaciones: si se toman los operadores de excitación single y doble, se tiene el método *CC single-double* (CCSD); si se toman la triple y cuádruple excitación se tienen los métodos CCSDT, y CCSDTQ respectivamente. Estos métodos producen resultados muy exactos, pero el tiempo de cálculo es demasiado, por lo cual solo se usan para moléculas pequeñas en pequeñas bases. Actualmente se cuenta con el método CCSD(T) que incluye hasta interacciones triples no-iterativas, el cual es ampliamente usado. [10, 13-15].

3 Correlación Electrónica

En el lenguaje de las excitaciones electrónicas, la correlación se puede pensar de la siguiente manera: cuando el electrón 1 salta de un orbital localizado en A a uno en B; si el electrón 2 salta de un orbital C a uno D (sería bueno desde el punto de vista variacional) se tiene una fuerte estabilización electrostática (figura 3.1). La importancia de una doble excitación depende de la energía conectada que se tiene en la reacomodación de los electrones a través de los puntos A, B, C, y D. Esto sugiere que las excitaciones dobles poseen una gran importancia.

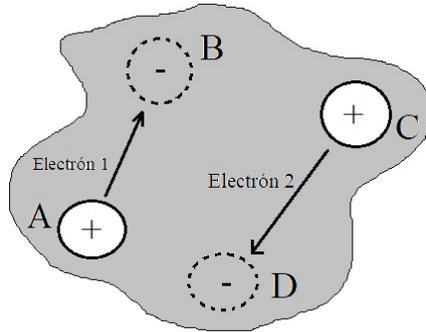


Figura 3.1. Representación gráfica de la correlación electrónica: el electrón 1 salta de A a B, haciendo que el electrón 2 escape de C (cercano a B) hacia D (cercano a A). Los orbitales localizados alrededor de estos se convierten únicamente en observadores [19].

Como se mencionó anteriormente, en la sección 1.4, en el método de Hartree-Fock cada electrón se encuentra caracterizado por su propia función de onda (orbital). En realidad, debido a la interacción electrón-electrón, solo es posible definir funciones de onda para muchos electrones, en las cuales no es posible caracterizar cada electrón con su propia función. La interacción entre electrones es de tipo promedio, esto es apreciable a partir de la ecuación (1.43) mediante el operador e^2/r_{ij} . Si se calcula la energía del sistema tomando desde el principio los efectos instantáneos del mismo, lo que se obtiene al final es el valor esperado de la energía con la suma de los efectos instantáneos y promedios. Por otro lado, si solo se toman las interacciones promedio entre los electrones se obtiene un resultado que no posee los efectos de los movimientos instantáneos ni el potencial de cada electrón. Este último dará un valor más alto en la energía que el caso anterior, la diferencia entre esos dos valores es la energía de correlación.

La *energía de correlación*, ΔE^{corr} , la define Löwdin en 1959 [1] como sigue: *la energía de correlación, de un estado, para un operador Hamiltoniano arbitrario \hat{H} se define como la diferencia entre el valor exacto de \hat{H} en ese estado y el valor obtenido en la aproximación de Hartree-Fock:*

$$\Delta E^{\text{corr}} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi^{\text{HF}} \rangle. \quad (3.1)$$

Esta definición depende de la aproximación utilizada para el cálculo de correlación, pero también de la extensión de la base. El uso de bases grandes es más importante que la

precisión del cálculo usado [10, 13, 14]. Sin embargo, la energía de correlación es un fenómeno físico, es decir, esta existe independientemente de los métodos de cálculo que se utilicen.

3.1 Energía de Correlación Dinámica y no-Dinámica

A partir de los trabajos realizados por Sinanoğlu et al. [3-6], se muestra que los efectos significativos de la energía de correlación ocurren solamente en pares de electrones, es decir, las excitaciones de estos pares dominan los efectos de la correlación. Existen correlaciones separadas en varios pares al mismo tiempo, sin embargo, correlaciones debido a colisiones de tres o más electrones son poco probables. La energía obtenida en el nivel MRCI incluye una energía adicional de correlación en comparación con la energía de CAS SCF, esta es llamada *energía externa o energía de correlación dinámica* [34] y proviene de los movimientos instantáneos no-específicos de los electrones [3, 4]. Aunado a lo anterior Sinanoğlu et al. [3, 4, 35] muestran que la energía de correlación total puede ser dividida en: *correlación dinámica* y *correlación no-dinámica*. La primera es transferible de un sistema a otro, mientras que la segunda no. A esta última también se le llama “correlación de izquierda a derecha”, y es responsable de la correcta descripción de los productos de disociación [36].

Los calificativos *dinámica* y *no-dinámica* se deben a las siguientes características:

1. Existen tanto pares de electrones dinámicos como no- dinámicos; los segundos, en contraste con los primeros, muestran una mayor sensibilidad al resto del “mar” de Hartree-Fock. El potencial total de HF ejerce una influencia en los pares de electrones (efectos de inmersión) y mientras se llevan a cabo las correlaciones, los pares no-dinámicos tienen altamente prohibido hacer excitaciones hacia orbitales ocupados (efectos de exclusión) [3].
2. La energía de correlación *dinámica* es resultado de una correcta descripción de la correlación electrónica de la molécula en la geometría de equilibrio, mientras que la energía de correlación *no dinámica* se relaciona con el estudio de la degeneración en las configuraciones de *enlace* y *anti enlace* en la región de disociación [7, 37].

Sinanoğlu remarcó que un buen ejemplo de las energías de correlación dinámica y no dinámica son la capa cerrada $1s^2$ de la primera fila de átomos, y la capa $2s^2$ respectivamente [3]. En ese entonces aún no era creado el nivel MRCI. Brown y Truhlar [34] dividieron la correlación dinámica en contribuciones de núcleo y de valencia. La última corresponde con la energía de correlación dinámica definida por la siguiente ecuación:

$$E^{MRCI} = E^{CAS} + E^{dc}. \quad (3.2)$$

De igual manera es posible establecer una expresión para la correlación no dinámica [38]:

$$E^{CAS} = E^{HF} + E^{nd}. \quad (3.3)$$

4 Límite Completo del Conjunto de Base

Después del desarrollo de Dunning [39] en los conjuntos de bases cc-pVnZ, se reconoció que la secuencia de resultados obtenidos para diferentes n permitía la extrapolación hacia un límite completo del conjunto de base, CBS²³ [40-42]. Los cálculos de las energías $E(n)$, para diferentes valores de n , hacen posible encontrar un valor límite CBS, E_∞ , a través de una función analítica en función de n , conectando a $E(n)$ y a E_∞ . Actualmente existen varios esquemas para los límites HF, CAS SCF, y MRCI [43]. Todos estos son desarrollados únicamente en el caso de los conjuntos de base tipo Dunning.

Una de las primeras funciones, y de las más empleadas, es la propuesta por Feller et al. para el límite CBS en el caso de la energía de HF [40, 44]:

$$E(n) = E_\infty + \beta e^{-\gamma n}, \quad (4.1)$$

tal que, $\beta, \gamma \in \mathbb{R}$ son parámetros. Esta expresión fue empleada [45] para estimar la energía de enlace en infinito en el dímero de agua. Una modificación a (4.1) es hecha por Peterson et al. [46], quienes combinan la forma exponencial con una forma gaussiana en el estudio de la reacción de intercambio $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$:

$$E(n) = E_\infty + \mathcal{B}e^{-(n-1)} + \mathcal{C}e^{-(n-1)^2}. \quad (4.2)$$

Teniendo a $\mathcal{B}, \mathcal{C} \in \mathbb{R}$ como parámetros. Esta expresión presenta mejores resultados que (4.1) debido a su representación. Un segundo ejemplo de un funcional límite CBS para la energía de HF lo da la expresión propuesta por Jensen [47]:

$$E(L_{max}) = A + B(L_{max} + 1)e^{-C\sqrt{N_s}}. \quad (4.3)$$

Este depende del número de funciones s (N_s), y del valor máximo del momento angular (L_{max}). Son Karton y Martin [48] quienes demuestran que esta expresión puede reescribirse de la siguiente forma:

$$E(n) = E_\infty + A(n + 1)e^{-B\sqrt{n}}. \quad (4.4)$$

En esta última expresión se puede apreciar a una función que depende del número cardinal de la base y de los parámetros $A, B \in \mathbb{R}$. Sin embargo, ellos determinan a partir de

²³ Complete Basis Set.

sus análisis, que el mejor valor para B es 9. Aproximaciones de este tipo, así como modificaciones de las mismas, se dan a lo largo de varios trabajos, siempre con el objetivo de ofrecer resultados cada vez más precisos y a menor costo. Sin embargo, abordar cada uno de dichos esquemas no pertenece a los objetivos de este trabajo.

Al igual que en el caso de la energía de HF, existen varias funciones que tratan el límite CBS para la energía de correlación. El que se utilizará en el desarrollo de este trabajo es el propuesto por Helgaker et al. [8, 9]:

$$E^{\text{corr}}(n) = E_{\infty}^{\text{corr}} + \mathcal{A}n^{-3}, \quad (4.5)$$

con $\mathcal{A} \in \mathbb{R}$.

5 Resultados y discusión

Se consideran los dímeros de Nitrógeno, Flúor, Neón, y Argón como sistemas de estudio, y utilizando el software *Molpro*²⁴ [49] se determinan sus energías totales, de correlación (dinámica, no-dinámica, y total), sus límites CBS correspondientes, y sus constantes: punto de equilibrio R_0 y energía de disociación D_e . Las energías son obtenidas a partir de establecer ciertas condiciones físicas, como son: el número de ocupación en los orbitales del sistema, el espín, los valores de las distancias intermoleculares entre elementos, tipo de simetría (D_{2h}), etc. Se utilizan las bases aug-cc-pCVnZ, con $n = 5, 6$, indicando que en el cálculo se utilizan todos los electrones, de núcleo y de valencia, y únicamente en el caso del dímero de Nitrógeno se hace una comparación entre las bases aug-cc-pVnZ y aug-cc-pCVnZ. Los resultados se muestran en una colección de tablas y figuras para cada uno de los dímeros en los niveles: RHF, CCSD(T), CAS SCF, MRCISD, y MRCISD(+Q). Este último se refiere al nivel MRCISD con la corrección de Davidson. El límite CBS en las energías de correlación se obtiene utilizando la expresión (4.5), ver ref. [49], mientras que en el caso de las energías de referencia (CAS SCF y HF) se utiliza la ec. (4.4), ver ref. [50]. Las tablas se dividen en dos: las primeras presentan los resultados pertenecientes a los niveles HF y CCSD(T) junto con las energías de correlación total y de disociación, mientras las segundas poseen los resultados para los niveles CAS SCF, MRCISD, y MRCISD(+Q), así como las energías de correlación dinámica, no-dinámica, total y de disociación.

La energía de disociación, para algún dímero A_2 , es obtenida a partir de utilizar las siguientes expresiones:

$$D_e = 2E(A) - E(R_0), \quad (5.1)$$

$$D_e = E(R_\infty) - E(R_0). \quad (5.2)$$

Para el caso de los dímeros de Nitrógeno y Flúor en los niveles de HF y CCSD(T), la energía de disociación es obtenida utilizando la expresión (5.1) dada la naturaleza de CC: a distancias interatómicas muy grandes (R_∞), es decir, en regiones donde se lleva a cabo el rompimiento del enlace químico y se considera a los elementos como individuales, los resultados que ofrece este método son incorrectos [14]. Mientras que para el caso de estos mismos dímeros en los niveles restantes, y en los dímeros de Neón y Argón para todos los niveles, el cálculo se lleva a cabo mediante la expresión (5.2).

Finalmente se lleva a cabo una comparación entre los resultados previamente publicados y los obtenidos en este trabajo, así como una comparativa entre estos últimos y los valores experimentales de las constantes; y un análisis del comportamiento de los valores CBS de las energías de correlación (total y dinámica) en cada uno de los métodos, a partir de ser representados gráficamente como función de los electrones del sistema.

²⁴ Versión 2010.1.

5.1 Dímero de Nitrógeno

En las tablas 1 y 2 se muestran los resultados tomando en cuenta todos los electrones del sistema para cada uno de los niveles de cálculo, permitiendo apreciar la diferencia que existe entre cada uno de ellos con respecto al tipo de base y sistemas utilizados. Mientras la figura 5.1 muestra la gráfica de las energías totales del dímero en los niveles RHF, CCSD(T), CAS SCF, y MRCISD, proporcionando, de una segunda forma, la diferencia de resultados que existe entre cada uno de los métodos a lo largo de las distancias interatómicas establecidas para el cálculo de sus energías.

Tabla 1. N₂. Valores para la distancia de equilibrio R_0 [a_0], energía total del dímero E [hartrees], energía total del átomo E [hartrees], energía de disociación D_e [eV], y energía de correlación total E_t^{corr} [eV] en el nivel CCSD(T). Utilizando todos los electrones.

Conjunto base	HF				CCSD(T)				
	R_0	$E(N_2)$	$E(N)$	D_e	R_0	$E(N_2)$	$E(N)$	D_e	E_t^{corr}
aug-cc-pCV5Z	2.01	-108.996427	-54.400855	5.29	2.07	-109.532744	-54.585943	9.81	-14.674
aug-cc-pCV6Z	2.01	-108.996567	-54.400923	5.29	2.07	-109.536432	-54.587210	9.85	-14.771
CBS						-109.541337			-14.903

Tabla 2. N₂. Valores para la distancia de equilibrio R_0 [a_0], energía total E [hartrees], energía de disociación D_e [eV], y energías de correlación: no-dinámica E_{nd}^{corr} , dinámica E_d^{corr} , y total E_t^{corr} [eV] en los niveles CAS SCF, MRCISD, y MRCISD(+Q). Utilizando todos los electrones.

Base	CASSCF				MRCISD					MRCISD(+Q)				
	R_0	E	D_e	E_{nd}^{corr}	R_0	E	D_e	E_d^{corr}	E_t^{corr}	R_0	E	D_e	E_d^{corr}	E_t^{corr}
aug-cc-pCV5Z	2.09	-109.141893	9.256	-4.102	2.07	-109.510629	9.896	-10.038143	-14.140	2.08	-109.531171	9.843	-10.592929	-14.695
aug-cc-pCV6Z	2.09	-109.142034	9.256	-4.102	2.07	-109.514090	9.925	-10.128485	-14.231	2.07	-109.534750	9.874	-10.690672	-14.793
CBS		-109.142110		-4.102		-109.519217		-10.265875	-14.368		-109.540099		-10.834076	-14.936

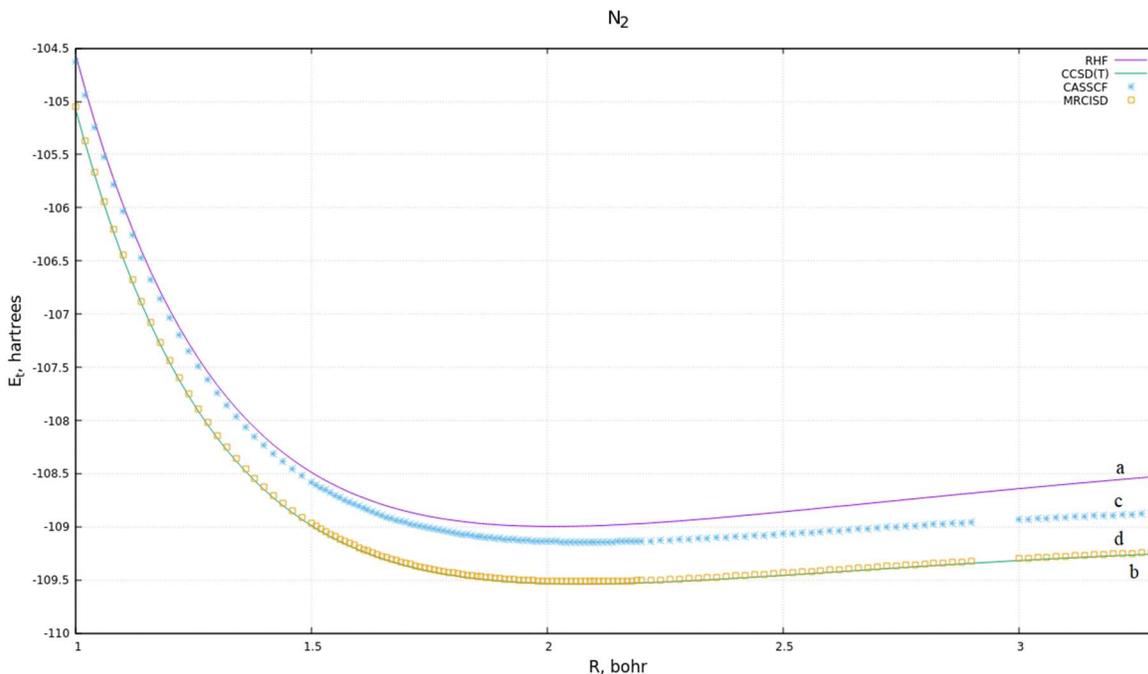


Figura 5.1. Potenciales del dímero de Nitrógeno en los niveles: a) Restricted-HF, b) CCSD(T), c) CAS SCF, y d) MRCISD para la base aug-cc-pCV6Z.

A partir de los valores proporcionados en las tablas 1 y 2, es posible decir que son CCSD(T) y MRCISD(+Q) quienes presentan los mejores resultados para las energías. Es notable que es CCSD(T) quien proporciona un valor más bajo para las energías totales. Si bien la diferencia general entre estos métodos es muy baja, $\alpha \ll 1$, es esta cantidad uno de los factores que ayuda a asegurar una mayor confianza en los resultados para sistemas más complejos. Ya que la exactitud de estos depende principalmente de las bases utilizadas y de la energía de correlación, la cual está totalmente relacionada con los valores proporcionados por las energías totales. Sin embargo, a pesar de la ventaja de CCSD(T) es MRCISD(+Q) quien ofrece mejores resultados para la energía de correlación total. Por lo que entonces surge la pregunta: ¿cuál de los dos métodos es el más conveniente al momento de realizar cálculos?

Esta pregunta no parece sencilla de responder, ya que además de la consideración de las energías totales y del tipo de base, es importante tomar también en cuenta los resultados para R_0 y D_e , y el tiempo de cálculo efectuado. Además de considerar también el tipo de sistema, es decir, si se habla de un sistema de capa cerrada o de capa abierta. Pues es de importancia el recalcar que el método de CCSD(T) que se ha utilizado a lo largo de este trabajo corresponde a la aproximación de la función de una única referencia $\Psi(K_0)$, es decir, para sistemas de capa cerrada. En la sección 5.4 se realiza una comparación entre las constantes experimentales y las calculadas a partir de cada uno de los métodos, por lo que será posible apreciar, aún más, la diferencia entre los resultados y poder dar una respuesta más directa a la pregunta. Sin embargo, a partir de la forma gráfica de la energía total es posible deducir que el valor de la energía de disociación será grande: puesto que después del mínimo la curva del potencial es creciente.

5.2 Dímero de Flúor

Los resultados de las energías en el dímero de Flúor son mostrados en las tablas 3 y 4 para las bases aug-cc-pCVnZ, con $n = 5, 6$, en analogía con el caso anterior. E igualmente en la figura 5.2 se presentan las gráficas de la energía total para cada uno de los métodos en la base aug-cc-pCV6Z.

Tabla 3. F_2 . Valores para la distancia de equilibrio $R_0[a_0]$, energía total del dímero E [hartrees], energía total del átomo E [hartrees] energía de disociación D_e [eV], y energía de correlación E_t^{corr} [eV] en el nivel CCSD(T).

Conjunto base	HF				CCSD(T)				
	R_0	$E(F_2)$	$E(F)$	D_e	R_0	$E(F_2)$	$E(F)$	D_e	E_t^{corr}
aug-cc-pCV5Z	2.51	-198.779376	-99.411200	-1.17	2.66	-199.513654	-99.726577	1.64	-20.138
aug-cc-pCV6Z	2.51	-198.779750	-99.411387	-1.17	2.66	-199.520337	-99.729760	1.65	-20.309
CBS						-199.529086			-20.545

Tabla 4. F_2 . Valores para la distancia de equilibrio $R_0[a_0]$, energía total E [hartrees], energía de disociación D_e [eV], y energías de correlación: no-dinámica E_{nd}^{corr} , dinámica E_d^{corr} , y total E_t^{corr} [eV] en los niveles CAS SCF, MRCISD, y MRCISD(+Q)

Base	CASSCF				MRCISD					MRCISD(+Q)				
	R_0	E	D_e	E_{nd}^{corr}	R_0	E	D_e	E_d^{corr}	E_t^{corr}	R_0	E	D_e	E_d^{corr}	E_t^{corr}
aug-cc-pCV5Z	2.76	-198.852932	0.834	-2.389	2.67	-199.462091	1.501	-16.597801	-18.987	2.67	-199.504024	1.613	-17.738856	-20.128
aug-cc-pCV6Z	2.76	-198.853300	0.834	-2.389	2.66	-199.468319	1.507	-16.763029	-19.153	2.66	-199.510523	1.620	-17.911458	-20.301
CBS		-198.853376		-2.390		-199.477042		-16.987087	-19.377		-199.519703		-18.147925	-20.537

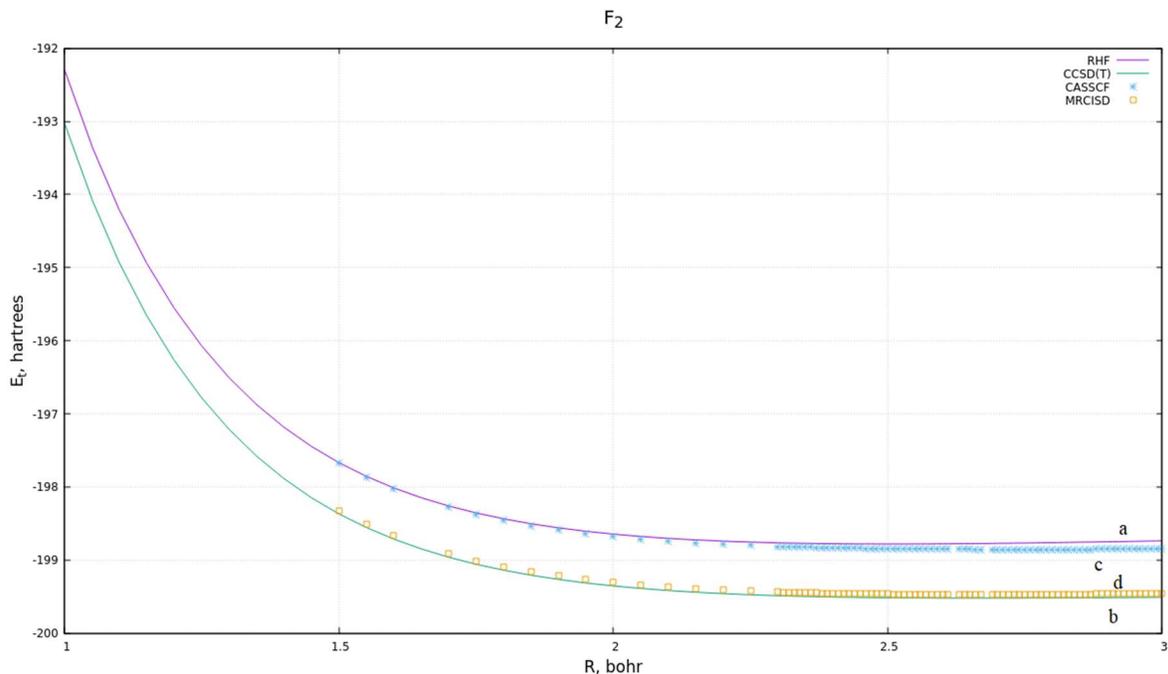


Figura 5.2. Potenciales para el dímero de Flúor en los niveles: a) Restricted-HF, b) CCSD(T), c) CAS SCF, d) MRCISD para la base aug-cc-pCV6Z.

Análogamente a partir de las tablas 3 y 4, son CCSD(T) y MRCISD(+Q) los métodos que ofrecen los mejores resultados. Pero, en contraste con el dímero de Nitrógeno, es CCSD(T) quien los ofrece, tanto para la energía total como para la de correlación, existiendo en este caso una diferencia un tanto mayor que en el caso anterior. Pareciendo indicar que es CCSD(T) una mejor opción para realizar cálculos. Sin embargo, aún falta tomar en cuenta las constantes y las demás características antes mencionadas. Y es entonces que una de ellas comienza a tomar fuerza: *el tiempo de cálculo*. La diferencia entre el tiempo de ejecución de Molpro en el dímero de Flúor es más alto que en el de Nitrógeno, lo cual es totalmente correcto dada la diferencia de tamaño entre los sistemas. Las configuraciones de cálculo entre CCSD(T) y MRCISD(+Q) como son grupo de simetría, valor de espín, características físicas, y tipos de bases, son las mismas en el caso de ambos. La diferencia entre estos radica en el tipo de pasos que se deben seguir dependiendo del método, siendo MRCISD(+Q) el que consume más tiempo y recursos computacionales.

En el caso de la figura 5.2 se puede apreciar cómo las curvas de la energía, para todos los métodos, una vez después de alcanzar el mínimo empiezan a presentar un comportamiento constante. Razón por la cual es de esperarse que este dímero posea un valor más pequeño de la energía de disociación, comparada con el dímero de Nitrógeno. Haciendo notar la deficiencia de HF para predecir dichas energías.

5.3 Dímeros de Neón y Argón

En las tablas 5 y 6 se muestran los resultados de los cálculos para el dímero de Neón, mientras las tablas 7 y 8 presentan los correspondientes al dímero de Argón. En el caso de estos no es posible presentar en una única gráfica las curvas de las energías debido a que estas presentan cambios a niveles aproximados de 1×10^{-5} y 1×10^{-4} hartrees respectivamente. Se toman únicamente los niveles CCSD(T), MRCISD, MRCISD(+Q), y se presentan gráficos separados de estos. Junto con lo anterior, y dada la naturaleza de estos elementos, se lleva a cabo una variación del espacio activo en el nivel de CAS SCF, mostrando los cambios que existen en los resultados dependiendo del espacio seleccionado.

Tabla 5. Ne₂. Valores para la distancia de equilibrio $R_0[a_0]$, energía total E [hartrees], energía de disociación D_e [eV], y energía de correlación E_t^{corr} [eV] en el nivel CCSD(T).

Conjunto base	HF			CCSD(T)			
	R_0	E	D_e	R_0	E	D_e	E_t^{corr}
aug-cc-pCV5Z	8.2	-257.093573	0	5.86	-257.856927	0.003	-20.774
aug-cc-pCV6Z	9.2	-257.094124	0	5.86	-257.865429	0.003	-20.990
CBS					-257.876468		-21.288

Tabla 6. Ne₂. Valores para la distancia de equilibrio $R_0[a_0]$, energía total E [hartrees], energía de disociación D_e [eV], y energías de correlación: no-dinámica E_{nd}^{corr} , dinámica E_d^{corr} , y total E_t^{corr} [eV] en los niveles CAS SCF, MRCISD, y MRCISD(+Q).

a)

Orbitales inactivos: 2 (1s por cada átomo)

Orbitales Activos: 8 (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z por cada átomo)

Orbitales virtuales: 352^a, 548^b

Base	CASSCF				MRCISD					MRCISD(+Q)				
	R_0	E	D_e	E_{nd}^{corr}	R_0	E	D_e	E_d^{corr}	E_t^{corr}	R_0	E	D_e	E_d^{corr}	E_t^{corr}
aug-cc-pCV5Z	8.20	-257.093573	0	0	6.04	-257.677051	0.002	-15.878	-15.878	5.92	-257.713445	0.002	-16.869	-16.869
aug-cc-pCV6Z	9.20	-257.094124	0	0	6.06	-257.683580	0.002	-16.041	-16.041	5.92	-257.720250	0.002	-17.039	-17.039
CBS		-257.094555		0		-257.692441		-16.270	-16.270		-257.729571		-17.281	-17.281

b)

Orbitales inactivos: 4 (1s por cada átomo)

Orbitales Activos: 8 (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s por cada átomo)

Orbitales virtuales: 350^a, 546^b

CASSCF					MRCISD					MRCISD(+Q)				
Base	R ₀	E	D _e	E _{nd} ^{corr}	R ₀	E	D _e	E _d ^{corr}	E _t ^{corr}	R ₀	E	D _e	E _d ^{corr}	E _t ^{corr}
aug-cc-pCV5Z	8.20	-257.120966	0	-0.745	6.04	-257.681603	0.002	-15.257	-16.002	5.92	-257.715286	0.002	-16.174	-16.919
aug-cc-pCV6Z	9.20	-257.121528	0	-0.745	6.06	-257.688144	0.002	-15.419	-16.164	5.92	-257.722101	0.002	-16.344	-17.089
CBS		-257.121899		-0.746		-257.696997		-15.649	-16.395		-257.731405		-16.585	-17.331

^a el número de orbitales virtuales en la base aug-cc-pCV5Z.

^b el número de orbitales virtuales en la base aug-cc-pCV6Z.

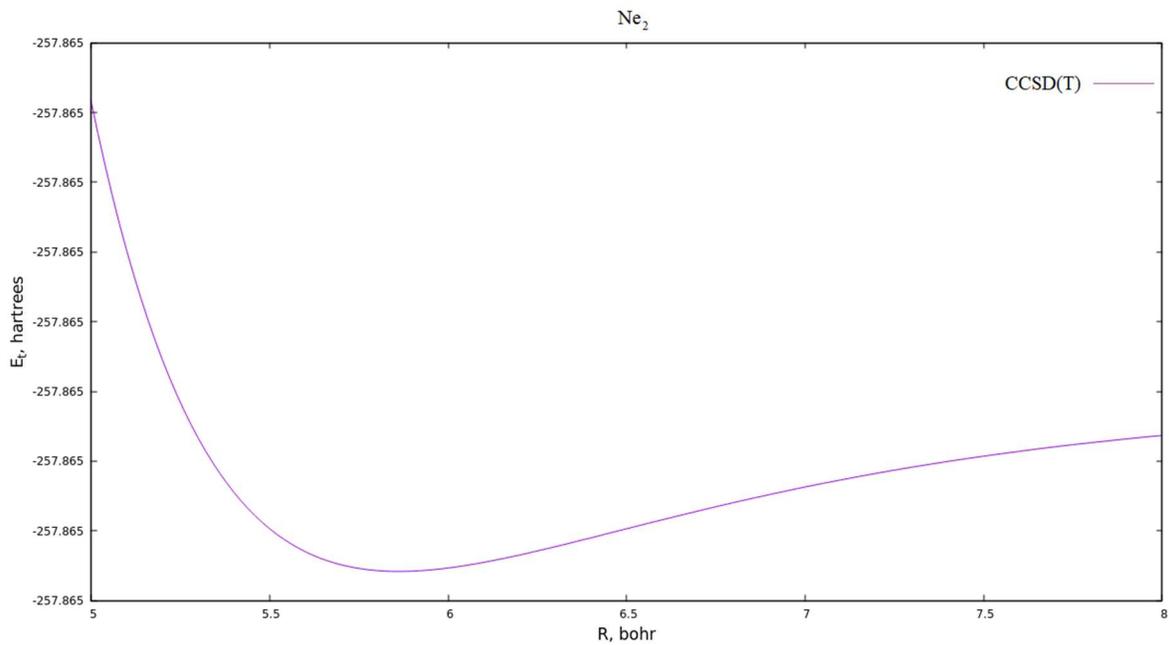


Figura 5.3. Potencial para el dímero de Neón en el nivel CCSD(T) en la base aug-cc-pCV6Z.

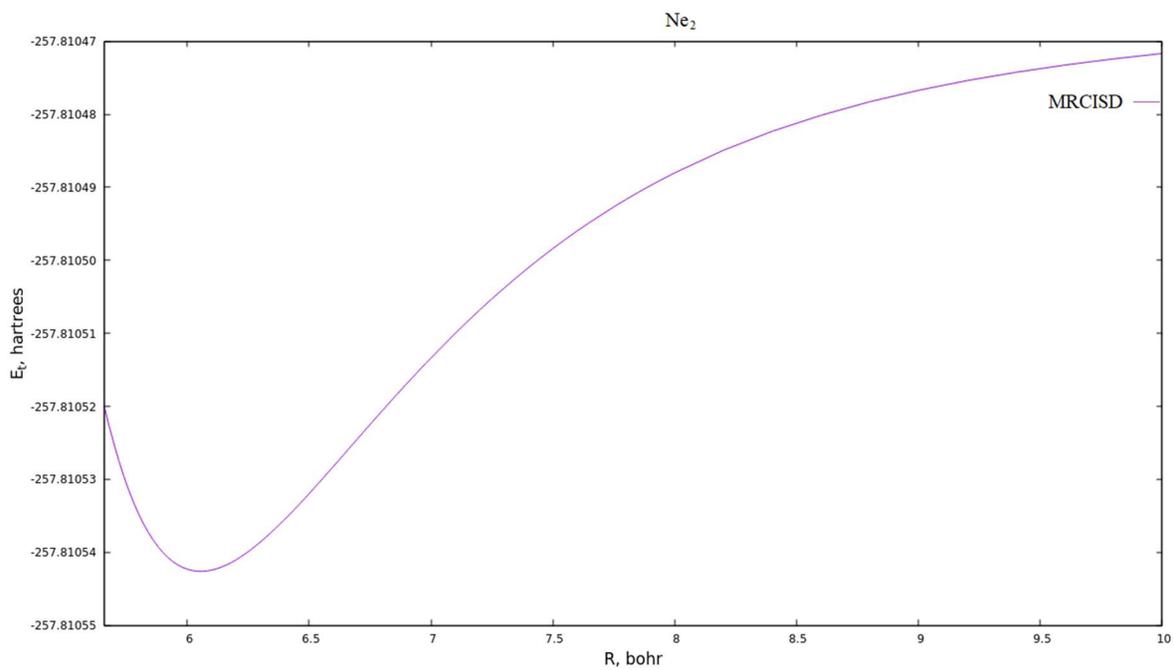


Figura 5.4. Potencial en la base aug-cc-pCV6Z para el dímero de Neón en el nivel MRCISD.

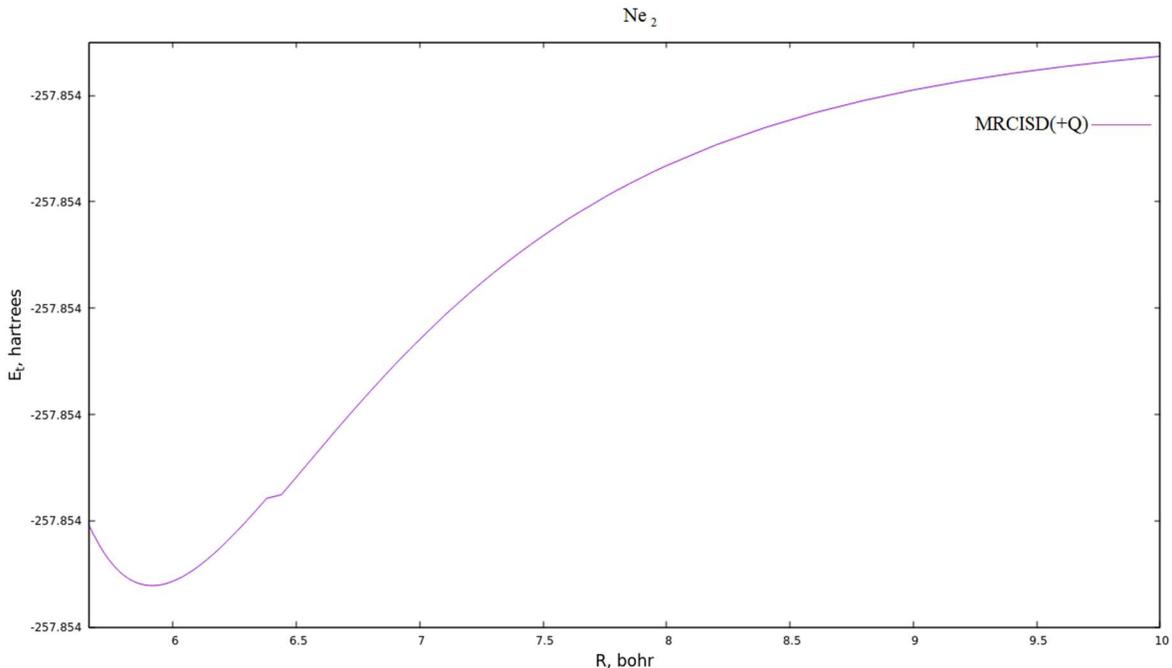


Figura 5.5. Potencial del dímero de Neón con la base aug-cc-pCV6Z en el nivel MRCISD(+Q).

En la figura 5.5 se puede apreciar una especie de salto en el potencial del dímero, es decir, una especie de discontinuidad (abusando del significado matemático de la palabra *continuidad*). Este fallo está relacionado con el hecho de que el cálculo de este se realizó por partes, es decir, las distancias interatómicas se dividieron en dos secciones y se calculó la energía de cada una de estas por separado. Ya que no era posible realizar el cálculo en un único paso debido a un problema de convergencia por parte de Molpro. Sin embargo, ninguno del resto de los resultados se ve afectado por ese detalle, lo cual indica que no existe problema alguno en hacer un mismo cálculo por secciones.

A partir de las variaciones en el espacio activo de la tabla 7, se tienen tanto *discrepancias como consistencias* entre las energías de disociación, es decir: mientras que para MRCISD, MRCISD(+Q), y CCSD(T) los valores son relativamente parecidos, los casos de CAS SCF y RHF (si bien consistentes entre ellos) caen totalmente en el extremo contrario. El valor de energía igual a cero nos hace dudar, en primera estancia, de la eficiencia y exactitud de los resultados de estos métodos. Contrario a lo anterior, un cambio se hace evidente entre las energías de correlación no dinámicas: mientras que en el primero de los casos de la tabla 7 (a) la energía de correlación no dinámica es cero, el aumento en un orbital, en cada átomo, del espacio activo (b) proporciona un valor distinto a cero. Si bien éste último es pequeño comparado con la energía de correlación dinámica, como es de esperarse que suceda estando en la geometría de equilibrio, resulta importante analizar este último resultado para lograr entender porque dicho cambio. También es importante recalcar que, en contraste con los dos casos anteriores, los valores de la correlación total entre MRCISD y MRCISD(+Q) se encuentran ciertamente un poco alejados de los proporcionados por CCSD(T).

Tabla 7. Ar₂. Valores para la distancia de equilibrio R_0 [a_0], energía total E [hartrees], energía de disociación D_e [eV], y energía de correlación E_t^{corr} [eV] en el nivel CCSD(T).

Conjunto base	HF			CCSD(T)			
	R_0	E	D_e	R_0	E	D_e	E_t^{corr}
aug-cc-pCV5Z	11.0	-1053.634695	0	7.14	-1055.029464	0.011	-37.964
aug-cc-pCV6Z	12.0	-1053.634968	0	7.13	-1055.052749	0.011	-38.590
CBS					-1055.092545		-39.675

Tabla 8. Ar₂. Valores para la distancia de equilibrio R_0 [a_0], energía total E [hartrees], energía de disociación D_e [eV], y energías de correlación: no-dinámica E_{nd}^{corr} , dinámica E_d^{corr} , y total E_t^{corr} [eV] en los niveles CAS SCF, MRCISD, y MRCISD(+Q).

a)

Orbitales inactivos: 10 (1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ por cada átomo)

Orbitales Activos: 8 (3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ por cada átomo)

Orbitales virtuales: 416^a, 630^b

CASSCF					MRCISD					MRCISD(+Q)				
Base	R_0	E	D_e	E_{nd}^{corr}	R_0	E	D_e	E_d^{corr}	E_t^{corr}	R_0	E	D_e	E_d^{corr}	E_t^{corr}
aug-cc-pCV5Z	11.0	-1053.634695	0	0	7.60	-1054.102025	0.005	-12.721	-12.721	7.33	-1054.158629	0.008	-14.264	-14.264
aug-cc-pCV6Z	12.0	-1053.634968	0	0	7.60	-1054.107295	0.005	-12.857	-12.857	7.33	-1054.164210	0.008	-14.408	-14.408
CBS		-1053.635024		0		-1054.114022		-13.042	-13.042		-1054.171459		-14.605	-14.605

b)

Orbitales inactivos: 10 (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z por cada átomo)

Orbitales Activos: 10 (3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 4s por cada átomo)

Orbitales virtuales: 414^a, 628^b

CASSCF					MRCISD					MRCISD(+Q)				
Base	R ₀	E	D _e	E _{nd} ^{corr}	R ₀	E	D _e	E _d ^{corr}	E _t ^{corr}	R ₀	E	D _e	E _d ^{corr}	E _t ^{corr}
aug-cc-pCV5Z	11.0	-1053.656917	0	-0.604	7.60	-1054.110465	0.005	-12.345	-12.949	7.33	-1054.163597	0.008	-13.793	-14.397
aug-cc-pCV6Z	12.0	-1053.657194	0	-0.604	7.60	-1054.115850	0.005	-12.484	-13.088	7.33	-1054.169310	0.008	-13.941	-14.545
CBS		-1053.657251		-0.604		-1054.122764		-12.674	-13.278		-1054.176775		-14.144	-14.748

^a el número de orbitales virtuales en la base aug-cc-pCV5Z.

^b el número de orbitales virtuales en la base aug-cc-pCV6Z.

En este punto es importante notar las diferencias que existen entre estos últimos resultados: al igual que en el caso anterior, en la tabla 8, al aumentar el espacio activo en CAS SCF se obtiene un valor distinto de cero para la energía de correlación, y los valores de las energías de disociación presentan igualmente una *concordancia y discrepancia* entre ellos. Sin embargo, al comparar estos últimos con los resultados que ofrece CCSD(T) se ve una diferencia notable, no solo en el caso de las energías de disociación, si no en todas las energías, lo cual a simple vista podría parecer *una mejora en los resultados por parte de CCSD(T)*. Si bien es cierto que en el caso anterior existe esta diferencia de resultados entre las energías de correlación total, esta no era tan grande como la que en estas últimas tablas se aprecia. Esto nuevamente pone, en primera estancia, en duda la exactitud y eficiencia de CAS SCF, MRCISD, y MRCISD(+Q) como métodos de cálculo para estos últimos elementos. Pero, aún no se cuenta con las herramientas para hacer una afirmación de ese tipo y magnitud.

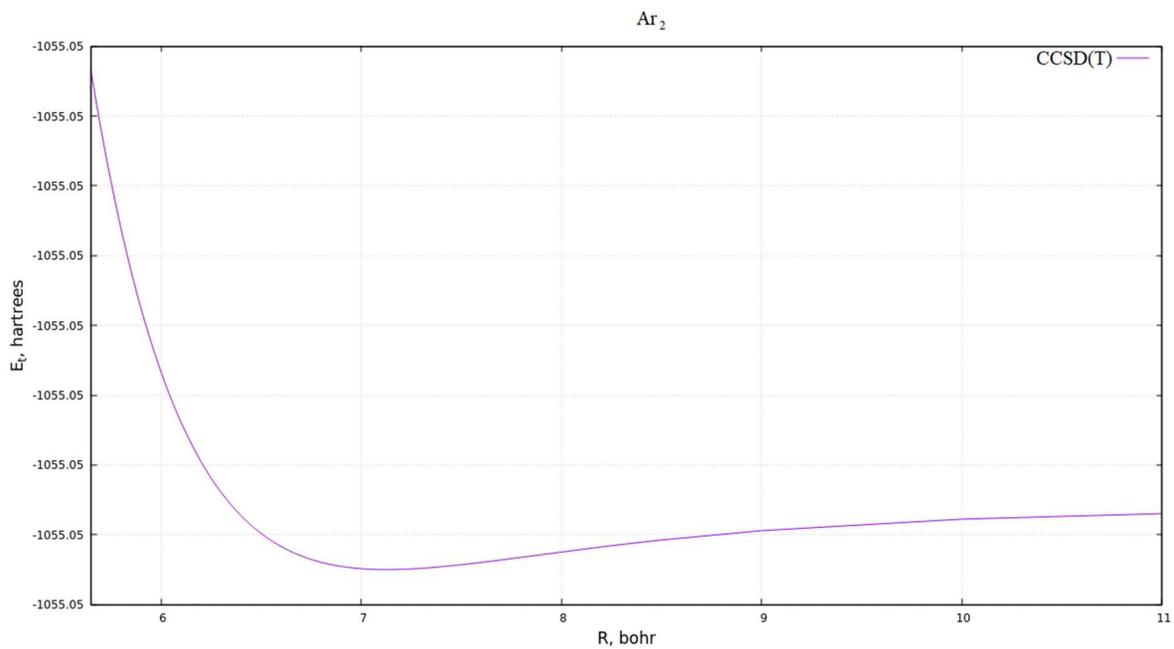


Figura 5.6. Potencial del dímero de Argón en la base aug-cc-pCV6Z en el nivel CCSD(T).

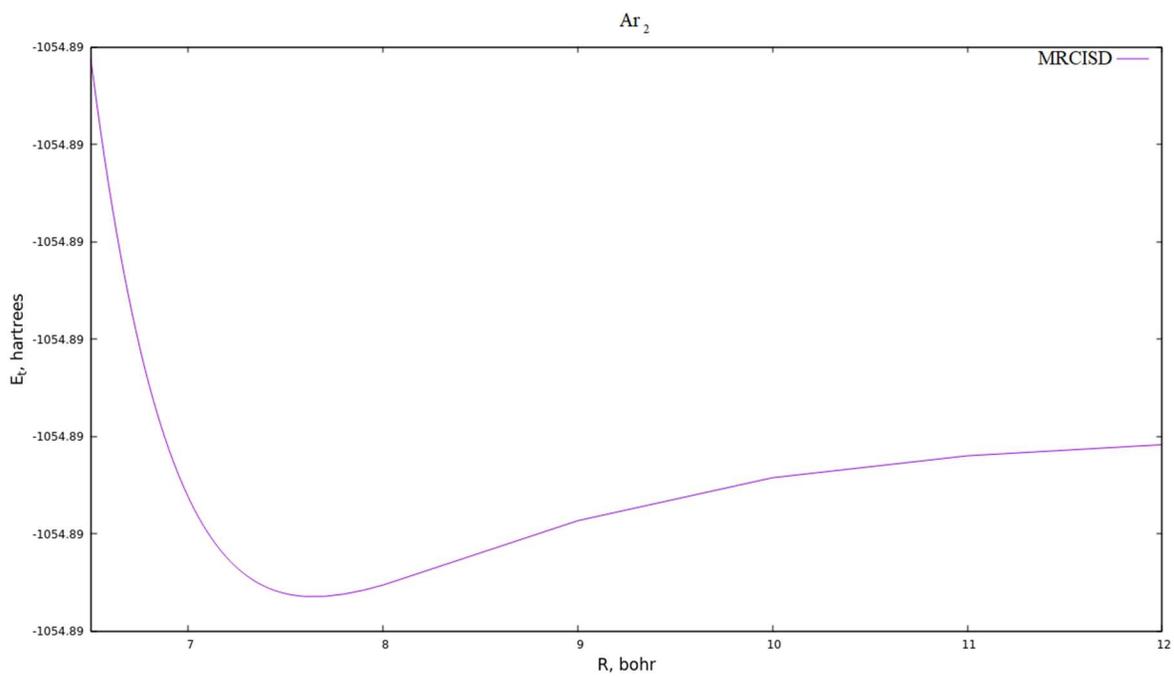


Figura 5.7. Potencial para el dímero de Argón en el nivel MRCISD en la base aug-cc-pCV6Z.

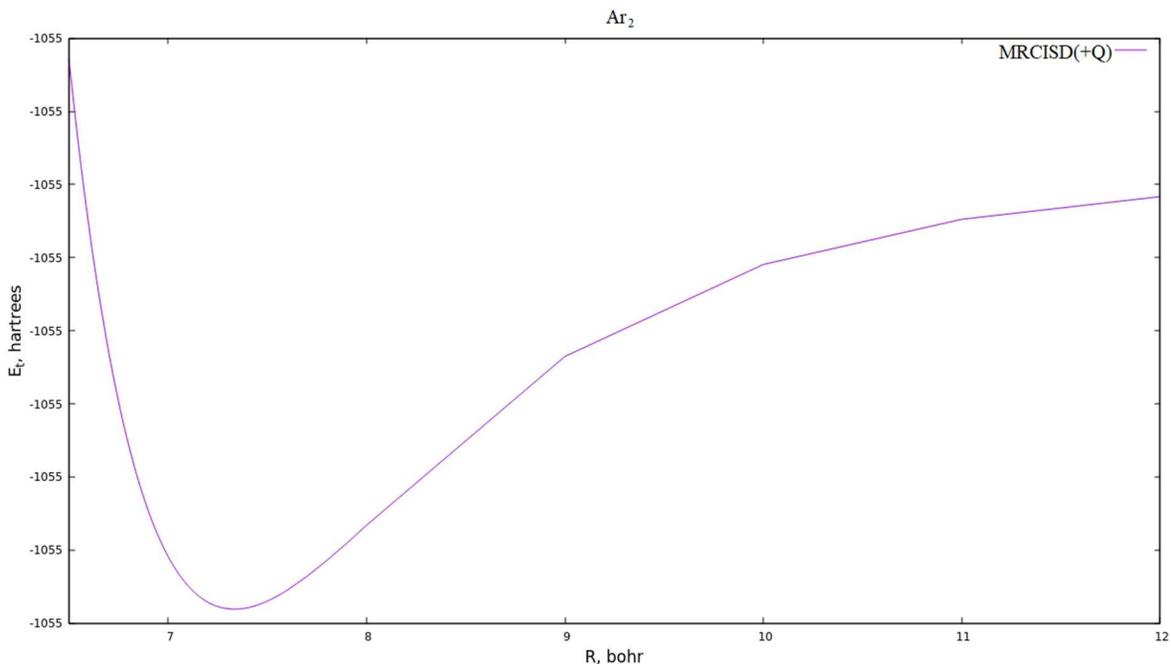


Figura 5.8. Potencial del dímero de Argón en el nivel MRCISD(+Q) en la base aug-cc-pCV6Z.

Dos observaciones importantes saltan a la vista en el caso de estos últimos dímeros: la mejora de resultados de CCSD(T), en comparación con MRCISD y MRCISD(+Q), y la tendencia de las energías de correlación no dinámicas y de disociación. Es de suma importancia recalcar que este tipo de elementos, al ser gases nobles, solo interactúan a través de las *fuerzas de dispersión*, las cuales están determinadas por las fluctuaciones mecánico-cuánticas de la densidad electrónica [14]. Es decir, el origen de la energía de dispersión es a partir de la correlación electrónica, razón por la cual en HF no existen dichas energías, tablas 5 y 7. Sin embargo, en las tablas 6 y 8, para CAS SCF la no existencia de las energías de disociación es independiente de la elección del espacio activo, mientras que el aumento de este lleva a un valor diferente de cero para la correlación no dinámica. Esto conlleva a pensar (similar a los dímeros anteriores) que ambas energías se encuentran relacionadas con los electrones de valencia del sistema y, más importante, con los efectos de correlación que pueden ser recuperados por CAS SCF: al ser elementos de capa cerrada los efectos de correlación que pueden obtenerse son nulos. Al aumentar el espacio activo se proporcionan orbitales donde los efectos de correlación son más visibles y pueden ser recuperados por CAS SCF, sin embargo, a pesar de lo anterior, la correlación recuperada sigue siendo insuficiente para la energía de disociación. Entonces, ¿qué espacio activo es el correcto? Esta elección depende del estudio que se desee realizar y de los alcances del mismo, así como de los recursos computacionales con los que se cuenta.

La diferencia en los resultados de CCSD(T) en comparación con MRCISD, y MRCISD(+Q) es notable en las energías totales y de correlación. Y aunque aún no es posible dar una conclusión en cuanto a la energía D_e , al observar las tablas 5 y 6 para el dímero de

Neón se aprecia que los valores no distan mucho en los métodos, es decir, poseen el mismo orden. Pero, en las tablas 7 y 8 del dímero de Argón esto no ocurre: los valores de las energías se alejan más entre sí, lo cual parece favorecer la idea del uso de CCSD(T). También, la diferencia del tiempo de ejecución entre métodos se hace más evidente: la facilidad con que Molpro realiza los cálculos es más rápida, y presenta menos complicaciones al nivel *coupled cluster*. El tiempo representa una característica importante, pues como señala Truhlar [51]: *incluso el uso de la base cc-pCVTZ resulta demasiado complicado en algunos casos*. Todo lo anterior parece indicar que resulta más conveniente CCSD(T), sin embargo, aún no se tienen observaciones definitivas para los valores de las constantes R_0 y D_e , por lo cual es necesario esperar una comparación experimental para poder llegar a una conclusión.

5.4 Discusión de resultados comparativos

La tabla 9 muestra una comparación entre el uso de las bases aug-cc-pVnZ y aug-cc-pCVnZ, con $n = 5, 6$, tomando en cuenta los electrones totales del sistema.

Tabla 9. N₂. Comparación de las energías E [hartrees] tomando en cuenta todos los electrones en los niveles CAS SCF, MRCISD, MRCISD(+Q), y CBS en las bases aug-cc-pVnZ y aug-cc-pCVnZ.

n	HF		CCDS(T)		CASSCF		MRCISD		MRCISD(+Q)	
	E_t^a	E_t^b								
5	-108.996365	-108.996427	-109.488351	-109.532744	-109.141845	-109.141893	-109.468676	-109.510629	-109.487252	-109.531171
6	-108.996548	-108.996567	-109.502708	-109.536432	-109.142019	-109.142034	-109.482192	-109.514090	-109.501392	-109.534750
CBS			-109.514878	-109.541337	-109.142085	-109.142110	-108.493554	-109.519217	-109.513308	-109.540099

^a Energías obtenidas con las bases aug-cc-pVnZ.

^b Energías obtenidas con las bases aug-cc-pCVnZ.

La ventaja del resultado con el uso de las bases aug-cc-pCVnZ es inmediata en el caso de CCSD(T), MRCISD, y MRCISD(+Q). Las configuraciones de los cálculos en cada uno de los métodos son las mismas, el único factor que se modifica es el tipo de base. En esta tabla únicamente se han realizado los cálculos de las energías totales, no se ha obtenido ninguna energía de correlación, de dispersión, ni otro tipo de análisis. Este conjunto de resultados es comparado en las tablas 10 y 11 con los trabajos realizados por Helgaker et. al [8].

Tabla 10. N₂. Comparación para las energías totales [hartrees] y de correlación [eV] en el nivel CCSD(T) para las bases cc-pVnZ y aug-cc-pVnZ. Con $n = 5, 6$.

cc-pV5Z ^a	E^{corr^b}	aug-cc-pV5Z	E^{corr}
-108.992762	-11.467557	-108.993411	-13.468002
cc-pV6Z ^c	E^{corr^d}	aug-cc-pV6Z	E^{corr}
-108.993084	-11.556348	-108.993587	-13.853887

^{a, b, c, d} Valores obtenidos de la referencia [8].

Tabla 11. N₂. Comparación para las energías totales [hartrees] y de correlación [eV] en el nivel CCSD(T) en las bases cc-pCVnZ y aug-cc-pCVnZ. Con $n = 5, 6$.

cc-pCV5Z ^e	E^{corr^f}	aug-cc-pCV5Z	E^{corr}
-108.992828	-14.658226	-108.993466	-14.674501
cc-pCV6Z ^g	E^{corr^h}	aug-cc-pCV6Z	E^{corr}
-108.993100	-14.769060	-108.993604	-14.771101

^{e, f, g, h} Valores obtenidos de [8].

Los valores de las tablas 10 y 11 son obtenidos para el punto $r = 2.75$ bohr, y en estas se observan las mejoras que se tienen al utilizar las bases de tipo *augmented*. A partir de los resultados presentados por Helgaker [8], para electrones de valencia, es posible observar las diferencias entre las energías cuando se tienen únicamente estos en comparación con todos los electrones del sistema. La elección del tipo de bases y electrones a utilizar depende del estudio que se desee hacer.

A continuación, la tabla 12 muestra la comparación entre los resultados experimentales y teóricos para las constantes R_0 y D_e , obtenidas para cada uno de los dímeros en los diferentes niveles y bases empleadas. Para esta tabla se han citado las referencias experimentales más actuales que se ha encontrado a lo largo de la literatura, y se ha optado por colocar, en el caso de CAS SCF, los resultados pertenecientes al espacio activo de las tablas 6 (b) y 8 (b) ya que son estos los que presentan mayor cercanía con el resto de los resultados de CCSD(T).

Tabla 12. Comparación entre valores experimentales y teóricos de las constantes $R_0[a_0]$ y $D_e[eV]$ para todos los niveles de cálculo con las bases aug-cc-pCV5Z y aug-cc-pCV6Z^c.

		Experimental ^d	HF		CCSD(T)		CASSCF		MRCISD		MRCISD(+Q)	
			pCV5Z	pCV6Z	pCV5Z	pCV6Z	pCV5Z	pCV6Z	pCV5Z	pCV6Z	pCV5Z	pCV6Z
N ₂	R_0	2.07	2.01	2.01	2.07	2.07	2.09	2.09	2.07	2.07	2.08	2.07
	D_e	9.90	5.29	5.29	9.81	9.85	9.25	9.25	9.89	9.92	9.84	9.87
F ₂	R_0	2.66	2.51	2.51	2.66	2.66	2.76	2.76	2.67	2.66	2.67	2.66
	D_e	1.66	-1.17	-1.17	1.64	1.65	0.83	0.83	1.50	1.50	1.61	1.62
Ne ₂	R_0	5.84	8.20	9.20	5.86	5.86	8.20	9.20	6.04	6.06	5.92	5.92
	D_e	0.003	0	0	0.003	0.003	0	0	0.002	0.002	0.002	0.002
Ar ₂	R_0	7.10	11.0	12.0	7.14	7.13	11.0	12.0	7.60	7.60	7.33	7.33
	D_e	0.012	0	0	0.011	0.011	0	0	0.005	0.005	0.008	0.008

^c Para facilidad en la tabla se ha denotado por pCV5Z a la base aug-cc-pCV5Z, y pCV6Z a la base aug-cc-pCV6Z.

^d Los valores experimentales se han tomado de las referencias [52] y [53].

A partir de la tabla 12 es posible dar una mejor respuesta a las preguntas y observaciones hechas a lo largo de las secciones anteriores. Al centrarse exclusivamente en los métodos CCSD(T), MRCISD, y MRCISD(+Q) se observa que en el caso de los dímeros de Nitrógeno y Flúor los tres métodos presentan resultados bastante cercanos a los experimentales. En la energía de disociación del N₂ es MRCISD quien posee una mayor exactitud, mientras en el caso del F₂ es CCSD(T) quien posee resultados más cercanos. En el caso del punto de equilibrio del Nitrógeno los tres se acercan al valor experimental, mientras que para el Flúor CCSD(T) presenta resultados exactos en ambas bases, y MRCISD y MRCISD(+Q) presentan mayor exactitud en la base aug-cc-pCV6Z. Al observar los dos dímeros restantes, es CCSD(T) quien presenta una mejora considerable en ambas constantes. Mientras que al observar los resultados por parte de HF es notable la gran desventaja que este presenta con respecto a los demás métodos, como por ejemplo en la energía de disociación del Flúor este proporciona un valor negativo, lo cual carece completamente de sentido.

Entonces, parece ser que la respuesta a cuál es el método más conveniente está dividida: en el caso del Nitrógeno y el Flúor la exactitud de sus resultados se divide entre CCSD(T), MRCISD, y MRCISD(+Q); las ventajas que presenta uno son desventajas en otro y viceversa. Para el Neón y el Argón es CCSD(T) quien da los mejores resultados, mientras CAS SCF, MRCISD, y MRCISD(+Q) resultan no ser tan apropiados, si no se tiene bien establecido el espacio activo a trabajar. Por otro lado, el tiempo de ejecución es mayor en los niveles MRCISD y MRCISD(+Q) que en CCSD(T). La diferencia entre estos se va haciendo cada vez más obvia conforme el sistema de estudio se va complicando. Por lo que, la respuesta que el autor daría a esa pregunta es que, la elección del método depende de los objetivos y los alcances de la investigación que se desee realizar, así como de los recursos computacionales con los que se cuente.

En la siguiente tabla se realiza una última comparación de los resultados del punto de equilibrio R_0 para el Ne_2 y el Ar_2 , con el objetivo de remarcar la eficiencia del cálculo CC para dichos sistemas.

Tabla 14. Ne_2 y Ar_2 . Valores del punto de equilibrio R_0 [a_0] utilizando el método CCSD(T).

Ne ₂	
$R_0^{\text{Expt},i}$	R_0^j
5.843	5.860
Ar ₂	
$R_0^{\text{Expt},m}$	R_0^n
7.101	7.130

^{i,m} Resultado tomado de la referencia [53].

^{j,n} Es el resultado obtenido en este trabajo para la base aug-cc-pCV6Z.

Los resultados, con respecto a los datos experimentales, se acercan más a la realidad que con el uso de las otras bases. Resultando una buena opción a considerar para cálculos de cualquier tipo de sistema molecular.

La energía de correlación se definió como aquella energía que tiene lugar debido al movimiento instantáneo de los electrones del sistema, por lo que una pregunta natural sería: ¿qué sucede con esta energía mientras el sistema sea cada vez más grande? Es decir, ¿cómo se relaciona esta con la estructura electrónica de los sistemas? A partir de las tablas anteriores es posible realizar una gráfica de estas como función del número de electrones y poder apreciar el comportamiento que poseen. Figura 5.9.

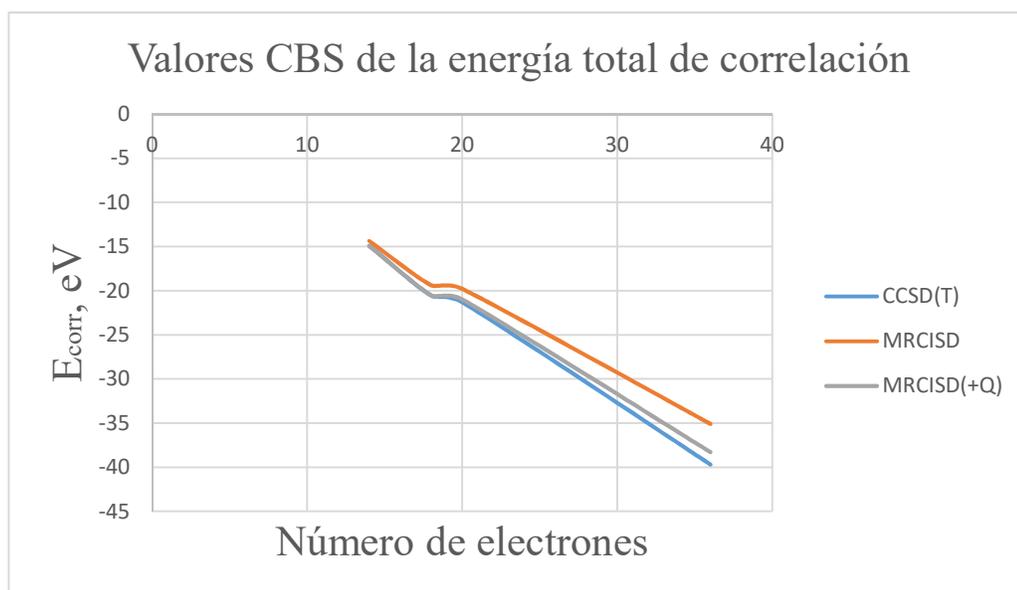


Figura 5.9. Valores CBS de la energía de correlación total, utilizando todos los electrones, para los niveles CCSD(T), MRCISD, y MRCISD(+Q).

En la figura 5.9 se puede apreciar como la energía de correlación tiene una tendencia a decaer, es decir, conforme la cantidad de electrones va aumentando en el sistema, la energía va tomando valores cada vez más negativos, así como la mejora en los resultados proporcionados por el método CCSD(T). La forma en que los valores van cambiando no se lleva a cabo de forma periódica, es decir, no va decreciendo mediante cantidades o tendencias fijas. El autor desconoce si es posible asignar un funcional que logre reproducir el comportamiento de la tendencia de esta energía. Un análisis de este tipo requiere del estudio de más elementos, en este caso de más dímeros. Sin embargo, esta figura permite apreciar una correspondencia con la hecha por Sinanoğlu [3], donde se muestra a la energía de correlación en función del número atómico para átomos e iones del primer renglón. Si se sigue esta misma idea para la correlación dinámica es posible representar la tendencia de esta en función nuevamente de los electrones del sistema.

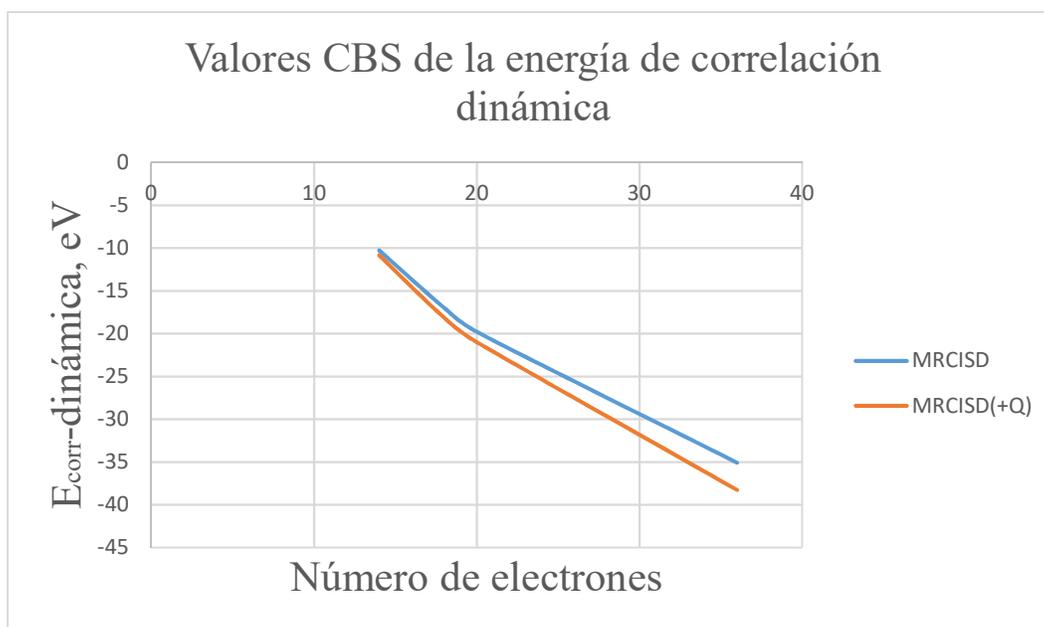


Figura 5.10. Valores CBS para la energía de correlación dinámica.

Es posible apreciar que en la figura 5.10 la energía de correlación dinámica sigue un comportamiento muy similar al de la energía de correlación total, siendo MRCISD(+Q) el más preciso en sus resultados. Al igual que en el caso de la figura 5.8 es necesario realizar cálculos con más sistemas para poder responder si es posible asignarle un funcional que reproduzca la curva. Para el caso de la energía de correlación no dinámica, la elaboración de un gráfico como el de las figuras 5.9 y 5.10 carece de sentido. Si bien, es posible tomar en cuenta el número de electrones de los sistemas, la naturaleza de los dímeros es diferente: los primeros dos son sistemas de capa abierta, mientras que los últimos son sistemas de capa cerrada. De manera que no es posible llevar a cabo una comparación gráfica entre estos, y al igual que en los casos anteriores, se necesita de una mayor estadística, así como una correcta elección del espacio activo para lograr establecer un entendimiento del comportamiento de la energía de correlación no dinámica.

6 Conclusiones

- 1) En los dímeros de Nitrógeno y Flúor, los métodos que presentan los mejores resultados sobre las energías totales, energías de correlación, de disociación, y punto de equilibrio son CCSD(T), MRCISD, y MRCISD(+Q). Siendo el primero más exacto en los valores de las energías totales en ambos dímeros, y en el punto de equilibrio, en ambas bases, en el caso del Flúor. Mientras MRCISD es más acorde en la energía de disociación del N_2 , y MRCISD(+Q) en la energía de disociación del F_2 . Estos métodos muestran entre sí una cercanía en los resultados bastante considerable, haciendo que la elección de estos dependa de los objetivos y recursos de la investigación.
- 2) A partir de los valores de las energías de correlación totales, en función del número de electrones, en los dímeros de Nitrógeno y Flúor se puede observar una tendencia en su valor cuando se pasa del primer dímero al segundo: conforme aumenta el número de electrones en el sistema estas energías tienden a ser más negativas. Y son los valores en CCSD(T), MRCISD, y MRCISD(+Q) en el límite CBS quienes dan una mejor referencia sobre la tendencia del comportamiento de dichas energías, figura 5.8.

Las energías de correlación dinámicas presentan una tendencia muy parecida a las de correlación total, lo cual es de esperarse pues estas se relacionan directamente con los métodos MRCISD y MRCISD(+Q), y el estudio de éstas se hace en la geometría de equilibrio de los sistemas. Sin embargo, al observar la energía de correlación no dinámica se aprecia, al contrario de los casos anteriores, un aumento en esta conforme se pasa del primer dímero al segundo. Si bien es de esperarse que su presencia sea mínima, dada la geometría, lo anterior sugiere que esta se encuentra relacionada a los electrones de valencia: en el caso del Nitrógeno se tienen tres por elemento, mientras que para el Flúor se tiene un único electrón por átomo y la energía de correlación no dinámica de este es mayor. Este mismo comportamiento está presente en las energías de disociación, ya que igualmente estas disminuyen conforme el sistema va teniendo menor cantidad de electrones de valencia. Por lo que se puede concluir que igualmente se relaciona con estos últimos.

- 3) Si se toman ahora los dímeros de Neón y Argón se tiene que las energías de correlación total y dinámica siguen la misma tendencia que en los sistemas anteriores: se hacen más negativas conforme los electrones del sistema van aumentando, figuras 5.8 y 5.9. Sin embargo, la energía de correlación no dinámica se ve dividida en dos casos: posee un valor de cero en las configuraciones originales de los átomos, y un valor distinto de cero al aumentar el tamaño del espacio activo. Esto último sugiere dos puntos: la energía de correlación no dinámica se encuentra relacionada con los electrones de valencia del sistema, y con la correlación electrónica que puede ser recuperada por CAS SCF. Al ser estos elementos de capa cerrada únicamente existen orbitales inactivos, razón por la cual no es posible recuperar la correlación

electrónica, concluyendo en un valor de cero para la energía de correlación no dinámica en las configuraciones originales. Al aumentar el espacio activo se le proporciona al sistema, y a CAS SCF, una configuración más amplia en la cual es posible recuperar más información sobre la correlación electrónica, llevando a un resultado distinto de cero para la energía. El comportamiento de esta va de acuerdo con los análisis previos: su valor va en aumento.

Mientras que para MRCISD y MRCISD(+Q), en el caso del Argón, el valor de la energía de disociación se encuentra alejado de la realidad experimental, es CAS SCF, a pesar del aumento del espacio activo, quien no puede recuperar (tanto en el Neón como en el Argón) la correlación existente del sistema a valores de radios moleculares de disociación. En el caso de HF no se tiene la existencia de dicha energía pues este es un método que no toma en cuenta la correlación electrónica. Todos estos inconvenientes en el nivel de CAS SCF traen como consecuencia resultados menos precisos en los niveles MRCISD y MRCISD(+Q). Esta desventaja es reflejada al compararse con los resultados de CCSD(T), cuyos valores son bastante cercanos a los medidos experimentalmente. Tabla 12.

A partir de estas características es posible enunciar una conclusión general en el caso de todos los dímeros: para dímeros que cuenten con electrones de valencia los métodos CCSD(T), MRCISD, y MRCISD(+Q) ofrecen resultados bastante cercanos a la realidad experimental, la elección depende del investigador. Mientras para aquellos dímeros formados a partir de gases nobles, es CCSD(T) quien proporciona mejores resultados; CAS SCF, MRCI, y MRCISD(+Q) son métodos que se recomiendan para ser aplicados únicamente si se tiene bien establecido la elección del espacio activo con el que se va a trabajar.

- 4) La razón por la cual en N_2 y F_2 se poseen energías de correlación no dinámicas tal que $E_{nd}^{corr} > 0$, de manera inmediata y aún en la geometría de equilibrio, es debido a la contribución de los electrones de valencia y a los efectos de correlación que son posibles recuperar. Los elementos como el Neón y el Argón que interaccionan a través de las fluctuaciones mecánico-cuánticas de la densidad electrónica, es decir, a través de *la fuerza de dispersión* y que, a partir de aumentar el espacio activo arrojan valores para la energía de correlación no dinámica, se encuentran en desventaja para el estudio de esta energía en sus configuraciones originales puesto que son sistemas cerrados y la correlación que CAS SCF puede recuperar es insuficiente para poder observar el enlace de dichos dímeros. La elección del aumento en el espacio activo depende en gran medida de los estudios, y del poder de cómputo, que se deseen realizar.

Bibliografía

- [1] P. -O. Löwdin. *Advan. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [2] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [3] V. McKoy; O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.* **41**, 2689 (1964).
- [4] C. Hollister; O. Sinanoğlu, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 13 (1996).
- [5] O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.* **36**, 706 (1962).
- [6] O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.* **33**, 1212 (1960).
- [7] T. Helgaker; P. Jørgensen; J. Olsen, “Molecular Electronic-Structure Theory”. Great Britain: John Wiley & sons, 2000.
- [8] A. Halkier; T. Helgaker; P. Jørgensen; W. Klopper; H. Koch; J. Olsen; A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 243 (1993).
- [9] T. Helgaker; W. Klopper; H. Koch; J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).
- [10] I. G. Kaplan, “Teoría y métodos de cálculo de la estructura electrónica y de las fuerzas intermoleculares”. Curso de posgrado UNAM, 2016 (no publicado).
- [11] L. D. Landau; E. M. Lifshitz, “Mecánica Cuántica No-Relativista. Volumen 3 del curso de Física Teórica”. 2nd ed. España: Reverté, 1983.
- [12] P. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **123**, 714 (1929).
- [13] I. N. Levine, “Quantum Chemistry”. 7th ed. USA: Pearson, 2014.
- [14] I. G. Kaplan, “Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials”, Wiley, 2006.
- [15] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [16] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [17] G. G. Hall, *Proc. Royal Soc. A205*, 541 (1951).
- [18] L. Piela, “Ideas of Quantum Chemistry”. The Netherlands: Elsevier, 2007.
- [19] S. R. Langhoff; E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 8 (1974).
- [20] F. Coester, *Nucl. Phys.* **7**, 421 (1958).
- [21] F. Coester; H. Kümel, *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960).
- [22] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [23] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [24] J. Čížek; J. Paldus, *Physica Scripta* **21**, 251 (1980).

- [25] J. Paldus, J. Chem. Phys. **67**, 303 (1977).
- [26] J. Paldus; J. Čížek, Phys. Rev. A **5**, 50 (1972).
- [27] O. Sinanoğlu, Advan. Chem. Phys. **6**, 315 (1964).
- [28] O. Sinanoğlu, Advan. Chem. Phys. **14**, 237 (1969).
- [29] O. Sinanoğlu, J. Čížek, Chem. Phys. Lett. **1**, 337 (1967).
- [30] R. K. Nesbet, Advan. Chem. Phys. **14**, 1 (1969).
- [31] J. A. Pople; R. Krishnan; H. B. Schlegel; J. S. Binkley, Inter. J. Quantum Chem. **14**, 545 (1978).
- [32] R. J. Bartlett; G. D. Purvis, Inter. J. Quantum Chem. **14**, 561 (1978).
- [33] R. J. Bartlett; G. D. Purvis, Phys. Scr. **21**, 255 (1980).
- [34] F. R. Brown; D. G. Truhlar, Chem. Phys. Lett. **117**, 307 (1985).
- [35] O. Sinanoğlu; K. A. Brueckner, "Three approaches to electron correlation in atoms: Chap 5". New Haven: Yale University Press, 1970.
- [36] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **119**, 2972 (2003).
- [37] P. Atkins; R. Friedman, "Molecular Quantum Mechanics". 4th ed. USA: Oxford University Press, 2005.
- [38] P. Popelier, "Solving the Schrödinger Equation: Has Everything been Tried?". Singapore: Imperial College Press, 2011.
- [39] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [40] D. Feller, J. Chem. Phys. **96**, 6104 (1992).
- [41] S. S. Xantheas; T. H. Dunning Jr., J. Phys. Chem. **97**, 18 (1993).
- [42] D. Feller; Jose A. Sordo, J. Chem. Phys. **113**, 485 (2000).
- [43] A. J. C. Varandas, J. Chem. Phys. **126**, 244105 (2007).
- [44] D. Feller, J. Chem. Phys. **98**, 7059 (1993).
- [45] D. Feller; Kirk A. Peterson; J. Grant Hill, J. Chem. Phys. **135**, 044102 (2011).
- [46] K. A. Peterson; D. E. Woon; T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **100**, 7410 (1994).
- [47] F. Jensen, Theor. Chem. Acc. **113**, 267 (2005).
- [48] A. Karton; J. M. L. Martin, Theor. Chem. Acc. **113**, 267 (2005).
- [49] Molpro, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others.

- [50] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **131**, 124128 (2009).
- [51] Donald G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 45 (1998).
- [52] F. Tran; R. Laskowski; P. Blaha; K. Schwarz. *Phys. Rev. B.* **75**, 115131 (2007).
- [53] J. F. Ogilvie; Frank Y. H. Wang, *J. Mol. Struct.* **273**, 277 (1992).
- [54] David E. Woon, *J. Chem. Phys.* **100**, 2838 (1994).