



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio teórico de transiciones de espín en el cúmulo de Pt₁₃

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico ISAAC LEONARDO HUIDOBRO MEEZS

ASESOR: DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JUNIO 2019



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio teórico de transiciones de espín en el cúmulo de Pt₁₃

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. ISAAC LEONARDO HUIDOBRO MEEZS



Ciudad de México, 2019

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Carlos Amador Bedolla

VOCAL: Dra. Annia Galano Jiménez

VOCAL: Dr. Jorge Peón Peralta

VOCAL: Dr. Tomás Rocha Rinza

SECRETARIO: Dr. José Enrique Barquera Lozada

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA.

EDIF B. POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

SUSTENTANTE:

Q. Isaac Leonardo Huidobro Meezs

A mi familia y amigos

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

Obi-Wan Kenobi

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero proporcionado a través del programa de Becas Nacionales para Estudios de Posgrado, número de becario 634138 con CVU 788242.

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Química de la UNAM por la formación académica

A la DGTIC por el tiempo de cómputo otorgado para la realización de este proyecto.

Al Dr. Emilio Orgaz por su constante apoyo al dirigir la presente tesis, así como a los miembros del jurado por sus comentarios.

Resumen

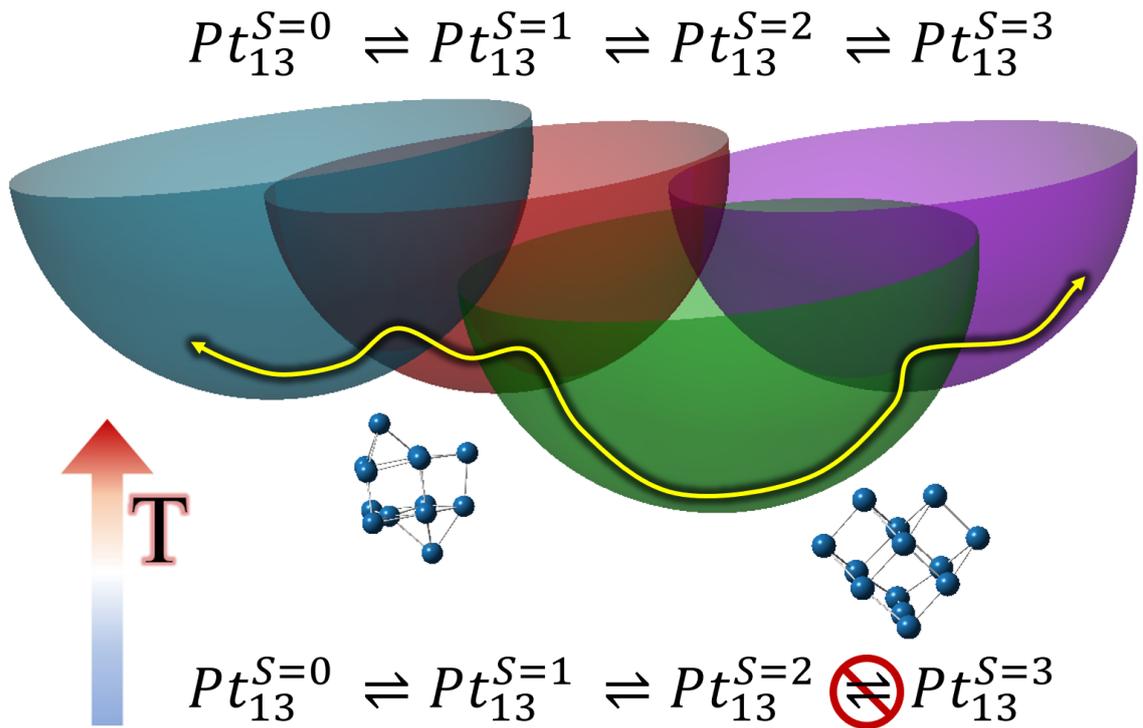
Estudios experimentales en el cúmulo de Pt_{13} muestran discrepancias entre los momentos magnéticos obtenidos a 7 K [1] y a temperaturas de nitrógeno líquido [2]. Estudios teóricos que sólo buscan encontrar el estado basal del cúmulo de Pt_{13} no han sido capaces de reproducir estos resultados experimentales. Un factor importante en la descripción del momento magnético es la alta contribución orbital (32 %) al momento magnético encontrada tanto experimentalmente como por cálculos teóricos. Con lo reportado en la presente tesis explicamos la diferencia entre los resultados experimentales a distintas temperaturas y la razón por la que ni los cálculos en el estado basal ni una distribución de Maxwell-Boltzmann son suficientes para explicar el experimento. Estudios teóricos previos muestran que las transiciones no adiabáticas asociadas a un cruzamiento intersistemas pueden alterar el comportamiento magnético de cúmulos metálicos [3].

En el presente trabajo mostramos la existencia de un equilibrio dinámico entre estados con distinta multiplicidad de espín a temperatura finita en el cúmulo de Pt_{13} . Mediante cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad se encontraron los mínimos de cada superficie de energía potencial encontrando un nuevo mínimo global no reportado anteriormente. Además, se encontraron los puntos de cruce de mínima energía asociados a transiciones de espín de cruzamiento intersistemas entre los estados singulete (M1), triplete (M3), quintuplete (M5) y septuplete (M7). Se consideran las transiciones asociadas a un mecanismo mediado por acoplamiento espín-órbita ($\Delta S = 1$) y se evalúa la posible influencia de transiciones mediadas por un mecanismo de acoplamiento espín-espín ($\Delta S = 2$). Con los resultados obtenidos, encontramos las constantes de velocidad canónicas asociadas a cada transición electrónica empleando la probabilidad de transición de acoplamiento débil en conjunto con la teoría del estado de transición no adiabática para obtener finalmente la población de cada estado como función de la temperatura y en consecuencia, el momento magnético de espín del sistema.

A temperaturas bajas encontramos que el tunelaje en las transiciones no adiabáticas es el mecanismo predominante generando una mezcla de estados de distinta multi-

plicidad. Reportamos un mecanismo mediado por tunelaje para las transiciones entre los estados M1, M3 y M5 mientras que la transición entre M5 y M7, al no tener un mecanismo mediado por tunelaje, no es relevante a dichas condiciones. Con esta aproximación reportamos un momento magnético debido al espín de $2.57 \mu_B$ en excelente acuerdo con el experimento a 7 K. Al incrementar la temperatura, el tunelaje pierde importancia y las poblaciones son mediadas por las constantes de velocidad de las transiciones no adiabáticas de cruzamiento intersistema. Este resultado, junto con la alta contribución orbital, explica los resultados experimentales a temperaturas de nitrógeno líquido.

Con esto, se ha mostrado la relevancia de las transiciones no adiabáticas y del tunelaje al explicar el comportamiento magnético anómalo encontrado en cúmulos metálicos. Esperamos que el estudio de transiciones no adiabáticas pueda ser empleado posteriormente para predecir el comportamiento magnético de materiales además de motivar el estudio de los mecanismos involucrados en el cruzamiento intersistemas de cúmulos metálicos.



Índice general

1. Introducción	1
2. Marco teórico	5
2.1. Teoría del funcional de la densidad	5
2.2. Acoplamiento espín-órbita y acoplamiento espín-espín	12
2.3. Cruzamiento intersistemas	18
2.3.1. Intersecciones cónicas	21
2.4. Probabilidad de transición	23
2.4.1. Modelo de Landau-Zener	23
2.4.2. Modelo de acoplamiento débil	26
2.5. Teoría del estado de transición no adiabática	27
3. Transiciones de espín en Pt_{13}	31
3.1. Metodología y detalles computacionales	32
3.2. Mínimos de la superficie de energía potencial	35
3.3. Puntos de cruce de mínima energía	42
3.4. Acoplamiento espín-órbita	46
3.5. Probabilidad de transición	48
3.6. Cinética de las transiciones de espín y poblaciones de los estados de espín	51
3.6.1. Influencia de transiciones con $\Delta S = 2$	55
3.7. Efectos en el comportamiento magnético y mecanismo de transición . .	57
4. Conclusiones	63
A. Derivación del operador de Breit-Pauli	66
B. Cálculo del acoplamiento espín-órbita en el esquema DFT	70
C. Geometrías de los puntos estacionarios de la PES y de los MECP	74
D. Tablas e imágenes suplementarias	84
E. Lista de abreviaturas	87

Capítulo 1

Introducción

La química fuera de la aproximación de Born-Oppenheimer ha adquirido una renovada importancia debido al estudio de la dinámica de estados excitados. En estas condiciones, los estudios mecánico cuánticos convencionales en los que la función de onda electrónica reside en una única superficie de energía potencial, dejan de ser válidos. La interacción de dos superficies de energía potencial introduce elementos fuera de la diagonal en el hamiltoniano adiabático permitiendo transiciones no adiabáticas (NA).

Los casos más relevantes en los que dicha aproximación deja de ser válida son la conversión interna (IC, por sus siglas en inglés) y el cruce intersistemas (ISC). El primero de estos, se rige únicamente por la interacción mediante los términos de acoplamiento no adiabático pues involucra transiciones a estados excitados de la misma multiplicidad. En contraste, el ISC requiere la evaluación de efectos relativistas no escalares capaces de permitir transiciones entre estados de distinta multiplicidad siendo el más relevante el acoplamiento espín-órbita (SOC) el cual permite transiciones con cambios en el momento total de espín de $\Delta S = 1$. Otro efecto relativista no escalar que podría influir en este tipo de transiciones es el acoplamiento espín-espín (SSC) el cual haría posibles transiciones de espín con un cambio de $\Delta S = 2$.

El ISC se refiere a la transición entre estados electrónicos de distinta multiplicidad y suele presentarse en diversas reacciones fotoquímicas o en sistemas que presentan fosforescencia. Este tipo de transiciones puede tener efectos importantes en el compor-

tamiento magnético de cúmulos metálicos como se ha mostrado previamente [3] pues permite la mezcla de estados de distinta multiplicidad a temperatura finita. Dichos tipo de procesos de transición electrónica ha generado interés recientemente debido al desarrollo de distintas metodologías que permiten el estudio teórico y experimental de los mecanismos involucrados en las excitaciones electrónicas así como explicar las poblaciones de estados electrónicos de distinta multiplicidad.

Un inconveniente en el estudio del SOC, necesario para la descripción del ISC, es el alto costo computacional involucrado en el cálculo de las integrales bielectrónicas asociadas a éste operador, sobre todo al aumentar el tamaño del sistema o incluir átomos con mayor número atómico. La mayoría de los códigos disponibles requieren métodos post Hartree-Fock mediante funciones de onda provenientes de un cálculo multiconfiguracional de campo autoconsistente (MCSCF) como el método espacio activo completo (CAS). En cuanto a programas basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) el SOC es tratado mediante la aproximación regular de orden cero (ZORA) o combinando DFT con un método de interacción de configuraciones multi-referencial (MRCI). Recientemente se ha desarrollado un código para la evaluación del SOC entre funciones obtenidas de forma independiente en el esquema de DFT. Ya que el método de Kohn-Sham empleado en DFT es monodeterminantal, DFT nos permite evaluar los elementos de matriz SO más rápido que con otros métodos de estructura electrónica.

Las propiedades magnéticas en cúmulos metálicos han sido un campo de estudio ampliamente abordado tanto por trabajos teóricos como experimentales [1,2,4–13]. En general, se ha mostrado que las propiedades fisicoquímicas de los cúmulos metálicos cambian drásticamente según su simetría y el tamaño del cúmulo. Se ha encontrado que el comportamiento magnético de cúmulos metálicos puede verse afectado por transiciones NA entre estados de distinta multiplicidad según un mecanismo de ISC [3]. Se ha vuelto evidente que el estado fundamental no es suficiente para explicar el comportamiento magnético de este tipo de sistemas. Se ha mostrado que la teoría del estado de transición no adiabática (NA-TST) reproduce de manera satisfactoria las constantes de velocidad de ISC en diversos sistemas moleculares [3, 14–16]. En esta teoría se

considera que la transición ocurre con mayor probabilidad en el punto de cruce de energía mínima (MECP), el cual funge como un análogo al estado de transición. En este contexto, el tunelaje se entiende como la probabilidad de que la transición ocurra antes de llegar a dicho punto.

En el caso de Pt_{13} se encuentra una discrepancia importante entre mediciones experimentales realizadas a distintas temperaturas y estudios teóricos de estado basal. El estado fundamental de Pt_{13} resulta ser un quintuplete (M5) con $S = 2$. Sin embargo, mediciones experimentales a 7 K reportan un momento magnético de $\mu = 3.7 \pm 0.4\mu_B$ del cual $2.5 \pm 0.4\mu_B$ corresponden a la contribución por espín [1]. Contrastado a esto, mediciones magnetométricas a temperaturas de nitrógeno líquido muestran un momento magnético de $5.9\mu_B$ [2].

La hipótesis para explicar dicha diferencia a distintas temperaturas es la presencia de transiciones electrónicas mediadas por un mecanismo espín-órbita que permita la distribución de las poblaciones de cúmulos con distinta multiplicidad para reproducir dicho momento magnético. Por otra parte, el tunelaje debe tener una contribución importante para permitir pasar del estado fundamental M5 a otros de menor momento magnético para poder llegar al resultado experimental a 7 K. Esto es soportado por un trabajo previo en el que se ha observado este tipo de comportamiento en el cúmulo de Al_6 [3]. Con este fin, se estudiarán las transiciones no adiabáticas de ISC en el cúmulo mencionado para esclarecer el mecanismo de transición y explicar la discrepancia entre los experimentos ya mencionados.

El objetivo principal del presente trabajo será obtener los mínimos en las PES para tener un punto de partida para el estudio del ISC, posteriormente se requerirán los puntos de cruce de energía mínima (MECP) para poder conocer la cinética del ISC según NA-TST en conjunto con la probabilidad de transición de acoplamiento débil (WC) la cual incluye la contribución por tunelaje. Finalmente, se desea obtener las poblaciones de cada estado de espín como función de la temperatura con el fin de conocer el momento magnético. En particular nos interesa esclarecer el mecanismo de transición y explicar cómo, a temperaturas cercanas a 0 K, se obtiene un momento

magnético distinto al del estado fundamental.

A continuación, se presenta el marco teórico requerido para la presente tesis en el capítulo 2 mientras que los resultados de nuestro estudio se encuentran reportados en el capítulo 3 y en los apéndices C y D.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Teoría del funcional de la densidad

Históricamente, los métodos empleados en química cuántica han utilizado como cantidad central a la función de onda Ψ , la cual contiene toda la información del sistema. El ejemplo más importante y en el que se basa la mayoría de métodos modernos es el método de Hartree-Fock (HF). Dicho método trata las repulsiones electrónicas como un campo promedio de uno de los electrones con los $N - 1$ electrones restantes empleando una función de onda con forma de un determinante de Slater. La relevancia de HF radica en la introducción de la energía de intercambio, consecuencia de la antisimetría de la función de onda [17]. Sin embargo, este no tiene una descripción completa de la correlación electrónica.

Existen distintos tipos de correlación electrónica. La correlación de Pauli o intercambio que es consecuencia del principio de antisimetría, la correlación estática que se refiere a la interacción entre estados degenerados ya que la función de onda en estos puntos no puede ser descrita por un sólo determinante y la correlación dinámica que describe la dinámica electrónica considerando la repulsión instantánea entre los electrones [18]. Hartree-Fock describe únicamente la correlación de Pauli.

Varias teorías basadas en el esquema de HF, llamados métodos post-HF, se han enfocado en el tratamiento de la correlación electrónica con el fin de mejorar el resultado de HF pero el hecho de utilizar una función de onda con $4N$ variables (tres espaciales y

una de espín por cada electrón) complica el estudio de sistemas de interés en química. El uso de una cantidad más simple que la función de onda es deseable para simplificar el cálculo de las propiedades electrónicas. Dicha cantidad es la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ que sólo depende de las coordenadas espaciales ($\mathbf{r} = (x, y, z)$).

La teoría del funcional de la densidad (DFT) como la conocemos actualmente surge en 1964 con los teoremas de Hohenberg y Kohn. La DFT hizo posible la realización de cálculos rápidos de estructura electrónica en sistemas polielectrónicos mediante la representación del potencial electrostático como un funcional de la densidad electrónica. Esto tuvo gran éxito en los 90's ya que previamente los cálculos de química cuántica estaban restringidos debido al gran tiempo de cálculo. A pesar de tener ciertas deficiencias, DFT permite incluir la energía de correlación dinámica a un menor costo computacional volviéndose el método más recurrido para estructura electrónica pues en 2014, fue usado en más del 80 % de los artículos de química cuántica [19].

Teoremas de Hohenberg-Kohn

El primer teorema de Hohenberg y Kohn muestra que la densidad electrónica del estado basal determina de manera única el Hamiltoniano hasta una constante aditiva y con ello, todas las propiedades del sistema. El enunciado es como sigue [20]

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

El primer teorema de Hohenberg y Kohn puede ser representado por un diagrama como el de la figura 2.1. El mapeo A de la figura 2.1 establece que hay una relación única entre cada potencial externo y la función del estado basal asociada mientras que el mapeo B indica que hay una relación única entre la función del estado basal y la densidad electrónica del estado basal. El primer teorema establece que existe un mapeo entre la densidad del estado basal y el potencial externo. La prueba del primer teorema de Hohenberg y Kohn se basa en comprobar que estas relaciones son ciertas y se realiza por reducción al absurdo [21, 22].

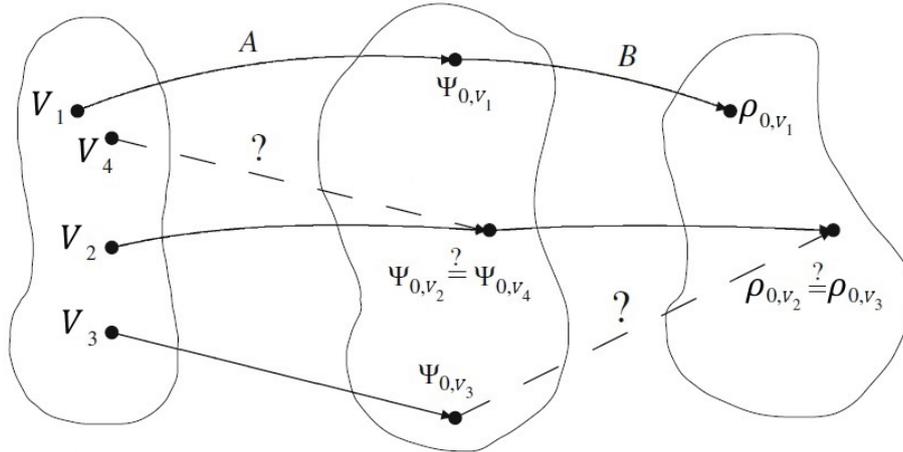


Figura 2.1: Relaciones entre los potenciales externos V_i , los estados basales asociados Ψ_{0,V_i} y las densidades del estado basal ρ_{0,V_i} [21].

Un corolario importante de la existencia del mapeo B es que cualquier observable de un estado electrónico es un funcional de la densidad. Ya que existe un funcional $|\Psi[\rho]\rangle$ y la función de onda contiene toda la información del sistema entonces, la densidad electrónica contendrá la misma información. El corolario nos lleva a que el funcional de la densidad más importante, el de la energía, es

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle = F[\rho] + \int d^3\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

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

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que existe un principio de mínima energía para el funcional $E[\rho]$: para la densidad electrónica del estado basal correspondiente a un cierto potencial externo ρ_0 y una densidad distinta a la asociada al estado basal ρ'_0 se cumple

$$E[\rho_0] < E[\rho'_0] \iff E_0 = \min E[\rho] \quad (2.2)$$

Esto es una consecuencia directa del mapeo entre la densidad del estado basal y la función de onda del mismo estado y es el equivalente en DFT del principio variacional.

Ya que sólo son elegibles las densidades electrónicas que cumplen con el mapeo establecido en el primer teorema, si no tenemos una densidad electrónica que pueda asociarse a un potencial externo entonces esta no será elegible para el procedimiento variacional.

Esencialmente, esta restricción nos dice que no todas las densidades electrónicas son elegibles en el contexto de los teoremas de Hohenberg y Kohn. Sólo debemos considerar aquellas que están asociadas a una función de onda antisimétrica para N partículas (N -representable) y a un operador Hamiltoniano con un cierto potencial externo (V -representable) [22]. Esto se convierte en una dificultad ya que no se conocen las condiciones que debe de cumplir una densidad electrónica para ser V -representable. Una alternativa es el uso de densidades N -representables que surgen de una función de onda antisimétrica sin la conexión explícita a un potencial externo, esta condición es mucho menos severa ya que casi todos los métodos DFT usan una densidad de prueba inicial relacionada a una función de onda.

Método de Kohn y Sham

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

En 1965 Kohn y Sham desarrollaron un método para este fin. El método de Kohn-Sham es un enfoque variacional en el que la interacción electrón-electrón se asocia a un funcional de la densidad para generar la menor energía y un conjunto de orbitales φ así como sus energías. Dichos orbitales φ son los orbitales de Kohn-Sham que deben de generar la densidad electrónica $\rho = \sum_i \rho_i = 2 \sum_i |\varphi_i|^2$. La característica más importante de este método es que usa como referencia un sistema de N electrones no interactuantes para el funcional de la energía cinética similar al método de Hartree-Fock. La expresión usada para la energía cinética es

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.3)$$

Esta energía cinética de referencia no es igual a la verdadera energía cinética del

sistema $T[\rho]$. Kohn y Sham tomaron esto en cuenta usando la siguiente definición del funcional $F[\rho]$

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

donde $J[\rho(r)]$ es la interacción coulombica, que contiene una contribución por autointeracción sin sentido físico y E_{XC} es la energía de intercambio y correlación definida por

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{nc}[\rho] \quad (2.5)$$

La parte residual de la energía cinética $T_c[\rho]$ que no está incluida en T_S se incluye en la contribución electrostática sin análogo clásico $E_{nc}[\rho]$. La energía de intercambio y correlación en DFT además contiene la corrección por autointeracción y los efectos de intercambio y correlación, que son contribuciones a la energía potencial del sistema. El funcional de la energía cinética en la ecuación 2.3 no parece tener una relación directa con la densidad electrónica, en su lugar aparecen los orbitales de Kohn-Sham de forma similar a los usados en el método de Hartree-Fock. Al aplicar el operador Hamiltoniano a los orbitales de Kohn-Sham se encuentra que estos cumplen con las ecuaciones

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef} \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.6)$$

donde el potencial efectivo se define como $V_{ef} = V_{XC} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$. Aquí se incluye la interacción coulombica electrón-electrón, electrón-núcleo y el potencial de intercambio y correlación que es la derivada funcional de E_{XC} con respecto a la densidad $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$. ϵ_i es la energía del orbital φ_i . Los operadores entre paréntesis en la ecuación 2.6 son el equivalente al operador de Fock en DFT

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.7)$$

Esta ecuación se puede transformar en una ecuación matricial basada en el método de Roothan. Las ecuaciones de Kohn-Sham-Roothan quedan definidas por

$$\mathbf{FC}_i = \epsilon_i \mathbf{SC}_i \quad (2.8)$$

donde la matriz C_i es la matriz de coeficientes de los orbitales moleculares, la matriz

\mathbf{S} representa el traslape de los orbitales de Kohn-Sham, la matriz ϵ_i es una matriz diagonal con las energías orbitales y F es la matriz con elementos

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s=1}^n D_{rs} \langle pr|qs \rangle + (V_{XC})_{pq} \quad (2.9)$$

tal que D_{rs} es la matriz de densidad, $\langle pr|qs \rangle$ son las integrales bielectrónicas y $(V_{XC})_{pq} = \int d^3\mathbf{r} \varphi_p^*(\mathbf{r}) V_{xc} \varphi_q(\mathbf{r})$. De manera similar al método de Hartree-Fock, el método de Kohn-Sham se resuelve por medio de un método de campo autoconsistente (SCF) con el algoritmo

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

La principal diferencia entre el método SCF de Kohn-Sham y el de Hartree-Fock es que la energía de correlación es calculada de manera separada. Como el método de Kohn-Sham usa un funcional aproximado de intercambio y correlación el valor esperado del potencial V_{XC} no es igual a la energía exacta E_{XC} . Es decir, al no tener el funcional exacto, empleamos la densidad electrónica generada en el paso 3 a partir de los orbitales de Kohn-Sham para poder obtener E_{XC} . En cambio, en HF, la energía de intercambio puede ser escrita en términos de la matriz de densidad.

Funcional de intercambio y correlación en DFT

Por desgracia la forma del funcional de intercambio y correlación es desconocida y por lo tanto tenemos que recurrir a distintas aproximaciones para estimar su contri-

bución a la energía.

A pesar de que el método de Kohn-Sham es exacto para el hipotético funcional exacto E_{XC} no podemos decir qué tan confiable es sin considerar el funcional utilizado. Existen varios funcionales basados en distintas aproximaciones las cuales en ocasiones están restringidas para cumplir ciertos principios físicos y son clasificados según sus características [19].

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

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

Incluso con el gran éxito que ha tenido el uso de DFT en química cuántica se tienen problemas en la descripción de algunos sistemas; no podemos olvidar que a falta de un funcional universal siempre hará falta mejorar los funcionales existentes para que

sean más completos y no estén acotados a un sólo tipo de sistemas moleculares. La búsqueda de dicho funcional universal es el equivalente al santo grial para la teoría de DFT.

2.2. Acoplamiento espín-órbita y acoplamiento espín-espín

El acoplamiento espín-órbita surge de la interacción del momento magnético intrínseco del electrón con su momento angular [23–25] mientras que el acoplamiento espín-espín es el resultado de la interacción del espín de dos electrones [26, 27]. Los acoplamientos espín-órbita (SOC) y espín-espín (SSC) son los responsables del desdoblamiento de estructura fina. En este fenómeno los subniveles de un multiplete de espín se separan energéticamente a campo cero [28]. El SOC es un efecto relativista y en consecuencia su impacto en las propiedades moleculares aumenta con la carga nuclear (al menos en su parte monoeléctronica). Contrario a esto el SSC no depende de la carga nuclear y tiende a ignorarse ya que la magnitud del SOC es mucho mayor. El SOC contiene una parte bielectrónica que no depende de la carga nuclear, por lo que su efecto es observable incluso en sistemas con átomos ligeros.

La relevancia del SOC en química se encuentra en la descripción del espectro electrónico y en las transiciones electrónicas entre estados de distinta multiplicidad. Los operadores de SOC y SSC acoplan estados con distinto momento angular de espín generando nuevas reglas de selección, con esto se dan transiciones que estarían prohibidas en el esquema no relativista. Este efecto relativista aparece de manera natural en la teoría de Dirac pero la evaluación de la ecuación de Dirac es complicada y suele requerir de aproximaciones pues el Hamiltoniano de Dirac deja de ser invariante ante transformaciones de Lorentz al introducir el potencial electrón-electrón. Dichas aproximaciones se basan en transformaciones de Foldy-Wouthuysen o de tipo Douglas-Kroll-Hess (DKH) [29, 30] para simplificar la ecuación de Dirac desacoplando las soluciones electrónicas de las positrónicas. Una manera de evitar estos procedimientos es el uso de Hamiltonianos pseudorelativistas con un mucho menor costo computacional.

Este tipo de Hamiltonianos añaden los efectos relativistas a la energía potencial como una perturbación. La manera más popular de incluir SOC y SSC en cálculos moleculares es usando el operador Hamiltoniano de Breit-Pauli. Dicho operador se obtiene a partir de la transformación de Foldy-Wouthuysen del Hamiltoniano de Breit y, debido a que no logra desacoplar completamente los estados positrónicos, solo puede ser usado en teoría de perturbaciones a primer orden [30]. Su conveniencia radica en que se contribución puede ser obtenida posteriormente sobre funciones de onda no relativistas o a funciones de onda que incluyan efectos relativistas escalares, como lo son las correcciones de masa-velocidad y de Darwin.

Operador Hamiltoniano espín-órbita de Breit-Pauli

El operador Hamiltoniano espín-órbita de Breit-Pauli está dado según

$$H_{SO}^{BP} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \left[\sum_{i,a} \frac{Z_a}{r_{ia}^3} (\mathbf{r}_{i,a} \times \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{s}_i - \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i) \cdot (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j) \right] \quad (2.10)$$

$$H_{SO}^{BP} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} [H_{1e^-}^{SO} - H_{2e^-}^{SO}] \quad (2.11)$$

en donde los términos monoelectrónicos y bielectrónicos están separados. La contribución bielectrónica contiene tres interacciones; la del momento angular de un electrón con su mismo espín, el momento angular orbital de un electrón con el espín de otro y la del espín del primer electrón con el momento angular de los demás. Ya que los índices son mudos y los últimos dos términos son equivalentes numéricamente se juntan en uno sólo por lo que aparece un 2 en la ecuación 2.10. Pauli derivó originalmente este Hamiltoniano considerando una molécula con un potencial escalar puramente coulombico y un campo magnético originado por el espín electrónico [25, 28]. Este Hamiltoniano también se puede obtener por una transformación de la ecuación de Dirac-Breit [31]. Una derivación resumida del operador de Breit-Pauli se encuentra en el apéndice A.

La versatilidad del operador H_{SO}^{BP} radica en que lo podemos incluir en cualquier cálculo de química cuántica como una perturbación. Se incluye en una gran variedad de procedimientos post-HF sin embargo en DFT hay pocas maneras de evaluarlo [32]. La principal ventaja de DFT en este caso es el tiempo de cálculo. Al ser un método

perturbativo sobre un determinante el cálculo de las integrales bielectrónicas es mucho más rápido que en un método post-HF.

Operador Hamiltoniano espín-espín de Breit-Pauli

Usando el operador pseudorelativista de Breit-Pauli el operador correspondiente a la contribución SS está definido como

$$\hat{H}_{SS}^{BP} = g_e^2 \mu_B^2 \alpha^2 \sum_{i < j}^N \left[-\frac{8\pi}{3} \delta(r_{ij}) \hat{s}_i \hat{s}_j + \frac{\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j}{\hat{r}_{ij}^3} - \frac{3(\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j)(\hat{r}_i \cdot \hat{r}_j)}{\hat{r}_{ij}^5} \right] \quad (2.12)$$

donde g_e es la constante g del electrón, μ_B es el magnetón de Bohr y α es la constante de estructura fina. La suma va hasta N que es el número de electrones. El primer término en este operador se suele ignorar pues corresponde a un término de contacto de Fermi el cual no acopla estados con distinta multiplicidad. Los otros dos términos corresponden a interacciones dipolo-dipolo.

El operador SSC de Breit Pauli ha sido previamente implementado en programas de química cuántica pues es de gran interés en el cálculo del desdoblamiento a campo cero (ZFS) y en resonancia paramagnética electrónica (EPR). Una de las principales contribuciones en este campo y siendo en la que se basan varios códigos computacionales es el desarrollo presentado por McWeeny y Mizuno [27]. En dicho trabajo se presentan los coeficientes de acoplamiento para el cálculo de SSC en el caso de dos estados con la misma multiplicidad de espín. El cálculo de la contribución SSC se ha enfocado a métodos post-Hartree Fock. En este rubro cabe destacar el trabajo de Gilka y Marian [26] en el que se desarrollan las reglas de selección y la implementación del operador SS para funciones CI entre estados de cualquier multiplicidad. En el campo de DFT destacan los trabajos de Petrenko [33] y de Neese [34] donde aplican las ecuaciones de McWeeny y Mizuno empleando las densidades de espín obtenidas en DFT. Desafortunadamente, hoy en día no hay implementaciones que permitan la evaluación del SSC entre estados de distinta multiplicidad en el marco de DFT por lo que su evaluación queda restringida a sistemas relativamente pequeños o a la disponibilidad de cómputo sumamente demandante. Por otra parte, esta contribución suele ser al

menos un orden de magnitud menor que el SOC [28] por lo que usualmente es descartada, poniendo en duda la necesidad de la evaluación con métodos de alta demanda computacional.

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

Reglas de selección

Los elementos de matriz espín-órbita y espín-espín están relacionados directamente con los del momento angular. La manera más sencilla de obtener los elementos de matriz es mediante el teorema de Wigner-Eckart. Para poder utilizar este teorema vamos a introducir los operadores tensoriales. Un operador tensorial $\hat{T}_q^{(k)}$ de rango k es un operador con la propiedad que se transforma bajo rotaciones de acuerdo a

$$U(R)\hat{T}_q^{(k)}U(R)^{-1} = \sum_{q'=-k}^{q'=k} D_{qq'}^{(k)}(R)\hat{T}_{q'}^{(k)} \quad (2.13)$$

esto implica que las componentes de $\hat{T}_q^{(k)}$ se transforman entre sí tras una rotación. Los coeficientes $D_{qq'}^{(k)}(R)$ son idénticos a los obtenidos tras la rotación de un armónico esférico de Y_{kq} a $Y_{kq'}$. Estos coeficientes son elementos de una matriz irreducible $D^{(k)}$ con dimensión $2k + 1$. Se puede decir que las $2k + 1$ componentes de $\hat{T}_q^{(k)}$ forman una base para la representación irreducible $D^{(k)}$ del grupo de rotaciones $SO(3)$. La versión más simple de estos operadores son los operadores escalares ya que son invariantes ante rotaciones, los clasificamos como operadores de rango 0. Por otra parte un tensor de rango 1, $\hat{T}^{(1)}$ es también llamado operador vector. El principal ejemplo de estos

operadores son los operadores de momento angular [28, 35].

Ya que los operadores de momento angular son operadores tensoriales entonces podemos aplicar el teorema de Wigner-Eckart para evaluar los elementos de matriz. Usaremos la base de estados de momento angular $|\alpha, jm\rangle$ donde j se refiere al momento angular total y m es el valor propio en unidades atómicas asociado al operador \hat{j}_z y α se refiere al resto de números cuánticos asociados al sistema. El teorema de Wigner-Eckart para elementos de matriz de operadores tensoriales es [35]

$$\langle \alpha', j'm' | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle = \langle j, m; k, q | jk; j'm' \rangle \frac{\langle \alpha' j' | | \hat{T}_q^{(k)} | | \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}} \quad (2.14)$$

donde $\langle \alpha' j' | | \hat{T}_q^{(k)} | | \alpha j \rangle$ es el elemento reducido de matriz, independiente de m , m' y q ; q puede tomar valores de $-k$ a k . El primer elemento es el coeficiente de Clebsch-Gordan (CG) para la adición de j y k para obtener j' . Por lo tanto, las reglas de selección serán las mismas que para los coeficientes CG, es decir, para que $\langle \alpha', j'm' | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \neq 0$ se debe de cumplir

$$\begin{aligned} m &= m' + q \\ j + k &\geq j' \geq |j - k| \end{aligned} \quad (2.15)$$

El uso de coeficientes Clebsch-Gordan obliga a que el elemento de matriz sea cero si las dos funciones acopladas son singuletes.

Así para operadores tensoriales de orden cero tenemos

$$\langle \alpha', j'm' | \hat{T}_0^{(0)} | \alpha, jm \rangle \neq 0 \iff \Delta j = 0; \Delta m = 0 \quad (2.16)$$

para operadores tensoriales de primer orden

$$\langle \alpha', j'm' | \hat{T}_q^{(1)} | \alpha, jm \rangle \neq 0 \iff \Delta j = 0, \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1 \quad (2.17)$$

y para operadores tensoriales de orden dos llegamos a

$$\langle \alpha', j'm' | \hat{T}_q^{(2)} | \alpha, jm \rangle \neq 0 \iff \Delta j = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (2.18)$$

Como ya se mencionó los operadores de momento angular son operadores tensoriales de primer orden. Como el operador de acoplamiento espín órbita contiene términos $\hat{l} \cdot \hat{s}$ puede ser escrito en términos de los operadores \hat{J}^2 , \hat{L}^2 y \hat{S}^2 . Esto implica que es también un operador tensorial de primer orden y sigue las reglas de selección descritas en la ecuación 2.17.

Una propiedad importante de los operadores tensoriales es que, al depender de los coeficientes Clebsch-Gordan, solamente hace falta calcular uno de los elementos de matriz para obtener los demás. Para el acoplamiento espín-órbita el teorema de Wigner-Eckart nos facilita el cálculo de elementos de matriz reduciendo los que tienen que ser calculados. Podemos conocer el resto de los elementos de matriz $\langle \alpha', j'm' | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle$ con ayuda de los coeficientes Clebsch-Gordan [28] según

$$\langle \alpha', j'm''' | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha, jm'' \rangle = \langle \alpha', j'm' | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha, jm \rangle \frac{\langle j, m''; k, q | jk; j'm''' \rangle}{\langle j, m; k, q | jk; j'm' \rangle} \quad (2.19)$$

pudiendo encontrar los elementos de matriz espín-órbita de una manera eficiente. Los programas que incluyen el cálculo de la contribución espín-órbita hacen uso del teorema de Wigner-Eckart y de las relaciones de recurrencia para optimizar la evaluación de los elementos de matriz en métodos multirreferenciales [23] y en DFT [36]. En el caso del SSC estas reglas también son aplicadas para el cálculo de elementos de matriz. Sin embargo, sólo se encuentra disponible para cálculos de interacción de configuraciones multirreferencial (MRCI) [26].

El cálculo de los acoplamientos SOC y SSC pareciera tener poca importancia si pensamos en estudios convencionales de química cuántica. Ya que los efectos relativistas suelen tener una contribución relativamente pequeña en átomos ligeros, estos son ignorados consistentemente. Sin embargo, la estructura de estos operadores permiten transiciones electrónicas entre estados de distinta multiplicidad, en particular el SOC permite transiciones con $\Delta S = 1$ y SSC permite transiciones hasta $\Delta S = 2$. Además, la contribución bielectrónica en SOC y el operador SSC no dependen de la masa del sistema por lo que tienen influencia inclusive en átomos ligeros explicando el desdoblamiento de los estados electrónicos o fenómenos fotofísicos como la fosforescencia y el ISC como se discutirá a continuación.

2.3. Cruzamiento intersistemas

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) se ha convertido en la piedra angular para el estudio mecánico cuántico de sistemas moleculares. En la aproximación de Born-Oppenheimer la energía nuclear y electrónica son independientes y los núcleos se mueven en una superficie de energía potencial (PES) que es solución a la ecuación de Schrödinger electrónica. La PES es independiente de las masas nucleares y sería la misma aunque haya cambios isotópicos en la molécula. En esta aproximación los términos de acoplamiento no adiabático (NAC) de primer $\langle \psi_j | \nabla_n | \psi_i \rangle$ y segundo orden $\langle \psi_j | \nabla_n^2 | \psi_i \rangle$ son iguales a cero y, por lo tanto, la forma de la función de onda total está restringida a una única superficie electrónica [37] donde ψ_i es la función de onda electrónica en la representación adiabática y ∇_n el gradiente con respecto a las coordenadas nucleares. El término de acoplamiento de primer orden es cero a menos que las funciones de onda sean espacialmente degeneradas. Estos términos de NAC son importantes para sistemas que involucran más de una superficie electrónica como reacciones fotoquímicas o transiciones entre estados de distinta multiplicidad. Cuando dos PES electrónicas se cruzan bajo la aproximación adiabática generan un punto de cruce. Dichos cruces son evitados al pasar a la representación no adiabática, separando los niveles electrónicos según los términos de acoplamiento, ya sea mediante los acoplamientos no adiabáticos mencionados anteriormente o los acoplamientos SOC y SSC. La base asociada a la representación no adiabática es aquella que diagonaliza el Hamiltoniano molecular al incluir los términos de acoplamiento, ésto implica combinaciones de los estados adiabáticos.

Frecuentemente se asume que las transiciones no radiativas en escalas de tiempo del orden de pico o femtosegundos son debidas a la ruptura de la aproximación de BO [38] y en mecánica cuántica no relativista, dependen del acoplamiento entre estados con la misma multiplicidad. Esto es cierto para los fenómenos de conversión interna (IC). Sin embargo, el no considerar efectos relativistas, nos lleva a una descripción incompleta de los fenómenos físicos presentes en estados excitados. Para muchos sistemas, inclusive formados solamente por átomos ligeros como C, N y H, se presentan transiciones no radiativas entre estados singulete y triplete [38]. Éste tipo de transiciones en las que hay un cambio de estado de espín del sistema, solamente son posibles mediante

el SOC y en ellas radica una de las manifestaciones de efectos relativistas en química. La mezcla de los estados electrónicos que abre la posibilidad de dichas transiciones en procesos fotofísicos o reacciones químicas surge a partir de los elementos fuera de la diagonal (en la representación adiabática) del Hamiltoniano.

Al proceso en el que se da una transición con cambio en el espín total se le conoce como cruzamiento intersistemas (ISC). Por mucho tiempo se había creído que los fenómenos de IC eran mucho más rápidos que el ISC pues éste último sólo es permitido en un esquema relativista y su probabilidad de transición es proporcional a los elementos de matriz del acoplamiento espín-órbita por lo que se esperaría que en moléculas con átomos ligeros su efecto sea prácticamente nulo.

Gracias a mediciones experimentales en moléculas compuestas por átomos ligeros se ha comprobado que esto no es siempre cierto. Como consecuencia, un interés renovado por los mecanismos involucrados en procesos fotofísicos ha surgido en la comunidad científica ampliando el estudio de mecanismos de transición en excitaciones electrónicas. Ejemplos de la importancia del ISC se encuentran en la fotoquímica, donde se ha encontrado que la población de estados excitados tripletes en cromóforos orgánicos es esencial para la descripción de sus propiedades [39], y en el magnetismo de cúmulos metálicos [3] debido al equilibrio entre estados de distinta multiplicidad generado por el ISC. Esto hace evidente la relevancia del fenómeno físico sin importar la masa atómica, contrario a lo que se esperaría por la contribución del acoplamiento espín-órbita.

Los elementos que acoplan distintos estados se vuelven necesarios para la descripción de este tipo de sistemas. En este punto existe una discusión sobre qué contribuciones al acoplamiento entre estados de distinta multiplicidad son necesarios para el estudio del ISC. El tomar en cuenta únicamente los acoplamientos no adiabáticos de primer y segundo orden nos lleva a la restricción de un cambio nulo en el espín total del sistema si nos encontramos en la aproximación adiabática. Las derivadas con respecto a las coordenadas nucleares actúan sólo sobre las coordenadas espaciales dejando las de espín intactas, prohibiendo transiciones entre estados de distinta multiplicidad.

Es decir, para ISC dichos términos serían iguales a cero [40]. Por dicho motivo, el cálculo del SOC es una condición necesaria para entender el ISC en la representación adiabática. En la base no adiabática, se encontrarían los niveles de energía reales del sistema. Los estados no adiabáticos se encuentran al diagonalizar el Hamiltoniano después de incluir los acoplamientos NA y SOC. Cuando la diferencia de energía de los estados es grande, ambas representaciones suelen coincidir pero, cerca de los puntos de cruce, la base de la representación NA es una combinación lineal de la base adiabática.

Los elementos $\langle \psi_j | \nabla_n | \psi_i \rangle$ dependen inversamente de la masa del sistema y de la diferencia de energía. En los puntos en los que las PES se cruzan la energía es degenerada y, por lo tanto esta cantidad diverge generando problemas para cambiar de representación en el IC. Una solución posible es la diabatización de los estados al encontrar los valores propios de la matriz asociada al Hamiltoniano al incluir SOC (sólo si tratamos con funciones distintas a singuletes) o incluyendo de forma explícita acoplamientos entre el movimiento vibracional y el electrónico mediante los mecanismos de acoplamiento espín-órbita vibracional y acoplamiento espín-vibrónico [38].

El acoplamiento espín-órbita vibracional incluye el cambio de los elementos de matriz del operador de SOC en una cierta coordenada asociada a la vibración molecular mientras que el acoplamiento espín-vibrónico considera primero una transición mediante un mecanismo vibrónico (por IC) a un estado de la misma multiplicidad para después pasar a una PES con otro estado de espín mediante el SOC. Por ejemplo, para tratar una transición entre un estado singulete (ψ_{S_1}) y triplete (ψ_{T_1}) el operador espín-órbita con perturbaciones a segundo orden sobre las coordenadas nucleares queda como [38]

$$\begin{aligned}
 H_{SO} = & \langle \psi_{S_1} | \hat{H}_{SO} | \psi_{T_1} \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\partial \langle \psi_{S_1} | \hat{H}_{SO} | \psi_{T_1} \rangle}{\partial Q_{\alpha}} Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 \langle \psi_{S_1} | \hat{H}_{SO} | \psi_{T_1} \rangle}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} Q_{\alpha} Q_{\beta} \\
 & + \sum_n \frac{\langle \psi_{S_1} | \hat{H}_{SO} | \psi_{T_n} \rangle \langle \psi_{T_n} | \hat{T}_N | \psi_{T_1} \rangle}{E_{T_n} - E_{S_1}} + \sum_m \frac{\langle \psi_{S_1} | \hat{T}_N | \psi_{S_m} \rangle \langle \psi_{S_m} | \hat{H}_{SO} | \psi_{T_1} \rangle}{E_{S_m} - E_{T_1}}
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

donde $\hat{T}_N = \sum_{\alpha} \frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_{\alpha}} |_0 Q_{\alpha}$ representa la mezcla vibrónica, Q_{α} es la coordenada del mo-

do normal de vibración α y E_P se refiere a la energía del estado P . El primer término corresponde al acoplamiento espín-órbita directo, los siguientes dos términos representan el acoplamiento espín-órbita vibracional y los últimos dos son los asociados al acoplamiento espín-vibrónico.

Los mecanismos de acoplamiento espín-órbita vibracional y espín-vibrónico suelen ser de poca importancia en moléculas rígidas o moléculas pesadas. Esto sugiere que, en el caso de moléculas pequeñas de átomos ligeros, los términos de NAC y el acoplamiento vibrónico son necesarios para la descripción del ISC. Para sistemas con átomos pesados se puede aprovechar la dependencia inversa con la masa del NAC haciendo suficiente la inclusión de los términos de SOC directo para acoplar los estados electrónicos en la base adiabática.

La estructura de estos operadores ha llevado a reglas empíricas para describir la cinética del ISC. La regla de El-Sayed que dice que la velocidad del ISC es relativamente rápida si la transición involucra un cambio en el tipo de orbital. Esta regla empírica tiene su explicación en la estructura del operador de SOC [39]. Sin embargo, excepciones a esta regla se conocen desde los años 60, en moléculas sencillas como el benceno [38]. Existen varias aproximaciones para el estudio cinético del ISC más allá de las reglas empíricas. Estos incluyen aproximaciones basadas en la regla de oro de Fermi [38, 39], aproximaciones semiclásicas que resultan en expresiones similares a la teoría de Marcus [41], estudios dinámicos basados en el algoritmo *Trajectory Surface Hopping* (TSH) o *Ab initio multiple spawning* (AIMS) [14] y enfoques estadísticos como la teoría del estado de transición no adiabática (NA-TST) usando las probabilidades de transición [14, 15].

2.3.1. Intersecciones cónicas

Los procesos en los que no se puede aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer son conocidos como procesos electrónicos no adiabáticos. Estos procesos se pueden clasificar en [42]:

- **Procesos no BO:** El movimiento nuclear no puede ser separado del movimiento electrónico. El acoplamiento vibrónico tiene un efecto importante en la cinética

de la transición

- **Procesos BO:** En estos, aún podemos trabajar con una PES pero el movimiento nuclear involucra la PES de los dos estados. Se hace uso de la aproximación de estados electrónicos acoplados generando transiciones no radiativas tal y como sucede en IC y ISC. La probabilidad de que ocurra la transición aumenta cerca de los puntos en los que las PES adiabáticas se cruzan. En los puntos de cruce se rompe la degeneración por los acoplamientos no adiabáticos. Si el acoplamiento es distinto de cero entonces existe una transición entre los estados electrónicos y se separa la energía según la magnitud del acoplamiento no adiabático. Si el acoplamiento es cero entonces no hay probabilidad de transición y no se rompe la aproximación adiabática.

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

La dimensión de la superficie de cruce está definida por la regla de no cruce. Según ésta, la dimensión de la superficie de cruce es $N - 2$ para Hamiltonianos simétricos y $N - 3$ para Hamiltonianos no simétricos [43] donde N son los grados de libertad internos del sistema. En particular para las intersecciones cónicas en donde los coeficientes de acoplamiento están dados por el SOC la superficie de cruce es del orden $N - 3$ para un número impar de electrones y $N - 2$ para un número par según la regla de no cruce [42].

La reducción de grados de libertad al tener un número impar de electrones es debida a la degeneración de Kramer [43]. Ésta es consecuencia de la simetría de *inversión*

en el tiempo¹ y obliga a que cada estado esté al menos doblemente degenerado cuando tenemos un número impar de electrones. Para el estudio de ISC, el MECP y la superficie de cruce están dadas por las PES adiabáticas no relativistas y el cruce prohibido se genera por el SOC. Además, los mínimos de cada PES y el MECP definen un plano en el que se da la interacción. A este plano se le conoce como *branching space* o plano $g - h$ [42] y está compuesto por las trayectorias de mínima energía que conectan el mínimo de cada estado (o varios de estos) con el MECP. Es importante mencionar que, aunque las probabilidades de transición aumentan en el MECP, la probabilidad de transición es distinta de cero en otros puntos de la PES.

2.4. Probabilidad de transición

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

2.4.1. Modelo de Landau-Zener

En este modelo supone que el movimiento nuclear es clásico y la dinámica electrónica depende de las coordenadas nucleares. Consideremos dos estados que se cruzan como en la figura 2.2 donde F es la pendiente de cada una de las curvas y x es una coordenada de reacción. Para encontrar la probabilidad de transición seguiremos el procedimiento de Wittig [45].

¹El operador de *inversión en el tiempo* cambia t por $-t$ [44]. El operador asociado conmuta con el Hamiltoniano para partículas de espín semientero por lo que las soluciones con t y $-t$ deben de ser las mismas.

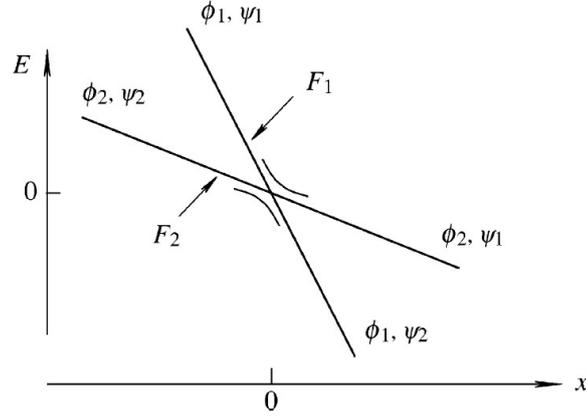


Figura 2.2: Estados ϕ_i acoplados por un elemento de matriz H_{12} , cada estado tiene una pendiente F_i . Cuando la interacción tiende a cero la función de onda no adiabática Ψ tiende a $\phi_{1,2}$, este caso se cumple para $x \gg 0$ y $x \ll 0$.

La función de onda no adiabática está dada por

$$\psi = A\phi_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_1 dt} + B\phi_2 e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_2 dt} \quad (2.21)$$

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

$$\begin{aligned} \dot{A} &= -iH_{12}B e^{\frac{i}{\hbar} \int E_{12} dt} \\ \dot{B} &= -iH_{21}A e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_{12} dt} \end{aligned} \quad (2.22)$$

H_{ij} es el elemento de matriz del acoplamiento no adiabático y $E_{12} = E_1 - E_2$. Derivando nuevamente con respecto al tiempo y tomando $\hbar = 1$ llegamos a

$$\begin{aligned} \ddot{A} - iE_{12}\dot{A} + |H_{12}|^2 A &= 0 \\ \ddot{B} + iE_{12}\dot{B} + |H_{12}|^2 B &= 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

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

$$\ddot{B} + i\alpha t\dot{B} + |H_{12}|^2 B = 0. \quad (2.24)$$

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

$$i\alpha \int_1^{B_f} \frac{\dot{B}}{B} = -|H_{12}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{t} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{t} \frac{\ddot{B}}{B} \quad (2.25)$$

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

$$\ln(B_f) = \pm \pi \frac{|H_{12}|^2}{\hbar |\Delta F| v} - i \frac{1}{v |\Delta F|} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ddot{B}}{B t} dt \quad (2.26)$$

La integral en esta expresión únicamente introduce una fase [45] e igual requiere ser evaluada en espacio complejo. La solución de esta ecuación es la probabilidad de Landau-Zenner p_{LZ}

$$p_{LZ} = e^{-2\pi \frac{|H_{12}|^2}{\hbar |\Delta F| v}} \quad (2.27)$$

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

$$p_{LZ} = e^{-2\pi \frac{|H_{SO}|^2}{\hbar |\Delta G|} \sqrt{\frac{\mu}{2(E - E_{MECP})}}} \quad (2.28)$$

Donde el término con raíz cuadrada es el inverso de la velocidad [15], μ es la masa reducida asociada a la coordenada de reacción, $|\Delta G|$ es la diferencia de gradientes de las PES electrónicas y E_{MECP} es la energía del MECP. Es importante notar que la fórmula de Landau-Zener sólo es aplicable para energías mayores a la del punto de cruce. La probabilidad de transición no adiabática es para un cruce y para un doble cruce respectivamente

$$\begin{aligned} p_{trans} &= 1 - p_{LZ} \\ p_{trans} &= 1 - p_{LZ} + p_{LZ}(1 - p_{LZ}) \approx 2(1 - p_{LZ}) \end{aligned} \quad (2.29)$$

La manera de resolver este problema se simplificó ya que el factor α se consideró como constante, que es en esencia la aproximación de Landau-Zener. Sin embargo

podemos encontrar expresiones para el caso general con la siguiente expresión

$$B_f = \exp\left(|H_{12}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i dt}{\alpha t} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i dt}{\alpha t} \frac{\ddot{B}}{B}\right) \quad (2.30)$$

El modelo de Landau-Zener (LZ) nos da buenas primeras aproximaciones a las probabilidades de transición no adiabáticas en sistemas simples mientras que en sistemas complejos puede llegar a ser la única manera posible para obtener probabilidades de transición. Los principales problemas de la fórmula de Landau-Zener son la pobre descripción cerca de la energía del MECP y la falta de tunelaje ya que sólo es válida para $E \geq E_{MECP}$ [46].

2.4.2. Modelo de acoplamiento débil

En general las predicciones de Landau-Zener son aceptables excepto para las regiones cercanas a la energía de cruce [47, 48]. Además la fórmula de LZ no toma en cuenta tunelaje a través de la barrera ni la interferencia entre distintas trayectorias para la transición. Una forma de tomar en cuenta esto es la fórmula de acoplamiento débil que toma en cuenta el tunelaje y la interferencia entre las distintas rutas de reacción [15]. La teoría de acoplamiento débil (WC) mejora la descripción en donde LZ falla.

Esta teoría, al igual que LZ, considera que los núcleos siguen una trayectoria clásica mientras que el movimiento electrónico se describe por la ecuación de Schrödinger. El modelo LZ requiere ciertas condiciones [49]:

1. Linealidad de la energía con respecto al movimiento nuclear en el plano g-h.
2. Acoplamiento constante entre los estados electrónicos.
3. Velocidad nuclear constante.
4. Estas condiciones se cumplen en un intervalo lo suficientemente grande para llegar a un tiempo infinito.

Las primeras tres condiciones en el modelo WC son sustituidas por expansiones en series de Taylor a segundo orden [49]. En WC se emplean soluciones para los

estados electrónicos que cumplen con la aproximación de Wentzel-Kramer-Brillouin, es decir, son del tipo $\psi^\pm(R) = \frac{1}{\sqrt{p(R)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{R_0}^R p(R') dR'}$ y son válidas bajo la condición $m\hbar \left| \frac{U'(R)}{p(R)} \right| \ll 1$ siendo p el momento lineal, R una coordenada arbitraria y $U'(R)$ la derivada del potencial con respecto al tiempo [50]. Se obtienen ecuaciones acopladas para los estados de la misma forma que se hizo en el modelo de LZ cuya solución nos lleva a la probabilidad de transición de acoplamiento débil, que es

$$P_{trans}^{WC}(E - E_{MECP}) = 4\pi^2 H_{SO}^2 \left(\frac{2\mu}{\hbar^2 G |\Delta G|} \right)^{\frac{2}{3}} \times Ai^2 \left[- (E - E_{MECP}) \left(\frac{2\mu |\Delta G|^2}{\hbar^2 G^4} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2.31)$$

donde ΔG es la diferencia de los gradientes de cada superficie $G_1 - G_2$, G es el promedio geométrico de los gradientes en la PES, $G = \sqrt{G_1 G_2}$ y $Ai(x)$ es la función de Airy definida por $Ai(x) = \int_0^\infty \cos(t^3/3 + xt) dt$. Esta ecuación mejora la descripción en transiciones no adiabáticas como se demostró por Delos et al [47]. Esta fórmula sólo se puede aplicar en acoplamientos débiles y se debe de cumplir la condición $2^{4/3} \pi 0.5357 H_{SO} \left(\frac{\mu}{\hbar^2 G |\Delta G|} \right)^{\frac{1}{3}} \leq 1$. El factor 0.5357 es el máximo de la función de Airy. Esta condición es para asegurar que la probabilidad esté entre cero y uno. Este valor es el cuadrado de la máxima probabilidad de transición WC. Un defecto de esta solución es que genera una matriz de dispersión no unitaria [49]. A pesar de esto, la aproximación de WKB ha sido empleada ampliamente para descripción de transiciones electrónicas más allá del modelo de LZ [3, 14, 47, 49, 51].

2.5. Teoría del estado de transición no adiabática

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

$$k(T) = \frac{Q_{MECP}(T)}{h Q_R(T)} \int_0^\infty P_{trans}(\epsilon) e^{-\beta \epsilon} d\epsilon \quad (2.32)$$

donde Q_{MECP} y Q_R son las funciones de partición en el ensamble canónico del MECP y de los reactivos respectivamente, P_{trans} es la probabilidad de transición entre los

estados involucrados como función de la energía, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ y ϵ se refiere a la energía en la trayectoria que conecta los mínimos de cada PES con el MECP. P_{trans} se puede tomar de la probabilidad de LZ o la de WC.

Supongamos una función en la que la probabilidad de transición tienda a 1 cualquier valor de energía $E > E_{MECP}$ y 0 para el resto de energías. En este caso la probabilidad de transición se aproxima a una función escalón H en $E = E_{MECP}$. La transformada de Laplace de esta función nos lleva a

$$\int_0^\infty H(\epsilon - E_{MECP}) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \frac{e^{-\beta E_{MECP}}}{\beta} \quad (2.33)$$

con lo que la constante canónica queda

$$k(T) = \frac{Q_{MECP}(T)}{hQ_R(T)} k_B T e^{-\beta E_{MECP}} \quad (2.34)$$

que es idéntica a la ecuación en teoría del estado de transición.

Utilizando la probabilidad de transición de doble paso para la fórmula de Landau-Zener la constante de velocidad es

$$k^{LZ}(T) = \sqrt{k_B T} \frac{Q_{MECP}(T)}{hQ_R} \frac{\pi^{3/2} s}{2\sqrt{\epsilon_0}} e^{-E_{MECP}/k_B T} \quad (2.35)$$

con $\epsilon_0 = \frac{\Delta G}{2GH_{SO}}$ y $s = \frac{4H_{SO}^{3/2}}{h} \left(\frac{\mu}{G\Delta G} \right)^{1/2}$. Por otra parte para la probabilidad de transición de acoplamiento débil tenemos que la constante de velocidad es [51]

$$k^{WC}(T) = \frac{Q_{MECP}(T)}{hQ_R(T)} \sqrt{k_B T} e^{-E_{MECP}/k_B T} \times \frac{\pi^{3/2} s}{2\sqrt{\epsilon_0}} \left(1 + \frac{1}{2} e^{\frac{1}{12s^2(k_B T \epsilon_0)^3}} \right) \quad (2.36)$$

Con esto lo único que nos hace falta para poder obtener la constante de velocidad son las funciones de partición Q_{MECP} y Q_R . Para moléculas, la función de partición se

puede tomar como el producto de las funciones de partición vibracionales y rotacionales

$$\begin{aligned}
 Q_{tot} &= Q_{vib}Q_{rot} \\
 Q_{vib}(T) &= e^{E_{ZP}/k_B T} \prod_i (1 - e^{h\beta\nu_i})^{-1} \\
 Q_{rot}(T) &= \frac{8\pi^2(2\pi k_B T)^{3/2}}{h^3} (l_x l_y l_z)^{1/2}
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

donde ν_i son las frecuencias vibracionales, E_{ZP} es la energía de punto cero y l_i son los momentos de inercia de la molécula. La función de partición vibracional emplea la aproximación de osciladores armónicos mientras la función de partición rotacional es la utilizada usualmente para moléculas asimétricas no lineales. Estas cantidades se pueden obtener de un análisis vibracional en prácticamente cualquier programa de química cuántica. El análisis para la función de partición de los reactivos es trivial, se tienen $3N - 6$ frecuencias y no puede haber frecuencias imaginarias ya que estamos en un mínimo. Para Q_{MECP} surge una complicación, como no es un punto estacionario de la PES entonces el análisis vibracional estándar no es válido ya que tenemos dos Hessianos, H_1 y H_2 interactuando en el punto de cruce y debemos de proyectar las coordenadas a la superficie de cruce [14]. El MECP sí es un mínimo en la superficie de cruce de dimensión $3N - 7$ [52, 53] por lo que obtendremos un Hessiano con $3N-7$ frecuencias. Esto nos lleva a definir un Hessiano efectivo H'_{ef}

$$\mathbf{H}'_{ef} = \frac{|\mathbf{G}_1| \mathbf{H}_2 \pm |\mathbf{G}_2| \mathbf{H}_1}{\Delta \mathbf{G}} \tag{2.38}$$

\mathbf{G}_i son los gradientes en cada una de las superficies adiabáticas, estos son equivalentes a las F introducidas en la sección anterior. Sin embargo, cambiamos la notación para diferenciar entre NA-TST y las probabilidades de transición. El signo más se usa para $\mathbf{G}_1 \mathbf{G}_2 < 0$ y el menos para $\mathbf{G}_1 \mathbf{G}_2 > 0$. Este Hessiano \mathbf{H}'_{ef} todavía contiene los $3N - 6$ grados de libertad vibracionales por lo que falta proyectar fuera la superficie de la coordenada de reacción. El Hessiano proyectado queda como

$$\mathbf{H}_{ef} = \left(1 - \frac{\Delta \mathbf{G}}{|\Delta \mathbf{G}|} \right) \mathbf{H}'_{ef} \left(1 - \frac{\Delta \mathbf{G}}{|\Delta \mathbf{G}|} \right) \tag{2.39}$$

Este Hessiano final es diagonalizado para obtener las $3N - 7$ frecuencias armónicas en la superficie de cruce. Además sirve para analizar si hemos encontrado o no el

MECP. Para este punto se debe de cumplir que no existan frecuencias imaginarias en las $3N - 7$ obtenidas con el Hessiano proyectado H_{ef} . De otra forma estamos en un punto de silla o un punto no estacionario en la superficie de cruce. De cualquier forma, en distintos puntos de la superficie de cruce se puede dar la transición además de que puede suceder antes o después del MECP.

Es importante incluir el tunelaje en las expresiones de la constante de velocidad ya que de otra forma estaríamos subestimando las constantes de velocidad y, con ello, alterando las poblaciones de los estados. Dependiendo de la altura de la barrera y la diferencia entre los gradientes, la contribución por tunelaje será más o menos importante. Hay que notar que la constante de velocidad obtenida, inclusive con tunelaje, subestimaré la constante de velocidad real ya que no tomamos en cuenta todos los puntos de cruce energéticamente disponibles a una temperatura T . La principal ventaja de esta teoría es que nos permite el estudio de transiciones en ISC con información de 3 puntos de la superficie de energía potencial, en contraste con métodos dinámicos con alto costo computacional como TSH o AIMS.

Capítulo 3

Transiciones de espín en Pt₁₃

Mediciones experimentales en cúmulos de Pt₁₃ dispersos en una zeolita [1,2] indican que el estado de espín del sistema corresponde a $S \approx 2 - 3$ por lo que se esperaría un momento magnético por cúmulo ($g_e \sqrt{S(S+1)}$) de entre 4.89-6.93 μ_B o un momento promedio de $\langle \mu \rangle = m_S - 1$ entre 4-6 μ_B . Mediante mediciones magnetométricas de este sistema a temperaturas de nitrógeno líquido Liu *et al.* reportan un momento magnético por cúmulo de 5.9 μ_B [2]. En contraste, el espectro de dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD) obtenido a 7 K por Bartolomé *et al.* indica un momento magnético de $\mu = 3.7 \pm 0.4\mu_B$ del cual un 32% se atribuye a la contribución orbital [1, 54]. Ambos resultados experimentales son indicativos de una mezcla de estados de distinta multiplicidad al no coincidir con el momento magnético esperado para un estado puro a pesar de estar a bajas temperaturas. Bartolomé y colaboradores indican que tan sólo un 15% de los cúmulos disponibles presentan un estado magnético y estos son los responsables del comportamiento magnético. Se ha demostrado que la mayoría de los cúmulos de Pt₁₃ en el sistema presentan un comportamiento no magnético al estar embebidos en las cavidades de la zeolita, presentando geometrías icosaédricas [54]. Además, los cúmulos en las cavidades son los responsables de un comportamiento diamagnético a temperatura ambiente debido a su carácter de superátomo [55].

A pesar de esto, a bajas temperaturas se encuentra un comportamiento paramagnético [1, 2, 55, 56]. El comportamiento paramagnético se puede atribuir a los cúmulos que se encuentran ya sea libres en el medio al realizar las mediciones o a los cúmulos que se encuentran en la superficie del material. Estudios teóricos pre-

vios [57] reportan un estado basal magnético para el Pt_{13} pero el momento magnético correspondiente no reproduce los resultados experimentales. Una mezcla entre estados de distinta multiplicidad generada por un equilibrio dinámico mediado por un mecanismo de SOC podría explicar el momento magnético encontrado tal y como se ha encontrado previamente para el cúmulo de Al_6 [3].

A continuación presentamos el estudio de las transiciones de espín producidas por un mecanismo espín-órbita ($\Delta S = 1$) mediante la teoría del estado de transición no adiabática (NA-TST) en el esquema de DFT para el cúmulo de Pt_{13} . Con este fin, se buscaron mínimos en la superficie de energía potencial (PES) de cada multiplicidad de interés para posteriormente encontrar los puntos de cruce de energía mínima (MECP) y finalmente llegar a la cinética de la transición junto con las poblaciones de cada estado como función de la temperatura. Se evalúa la posible contribución de transiciones mediadas por un mecanismo espín-espín ($\Delta S = 2$). Encontramos que un mecanismo mediado por tunelaje a bajas temperaturas es responsable del momento magnético reportado en experimentos de XMCD mientras que el comportamiento a mayor temperatura se puede explicar de manera equivalente mediante una distribución de Maxwell-Boltzmann o con las soluciones estacionarias de las ecuaciones cinéticas.

3.1. Metodología y detalles computacionales

La metodología empleada se encuentra resumida en la Figura 3.1. A continuación se enlistan los detalles computacionales empleados en este trabajo.

Usando DFT se realizaron optimizaciones de geometría sin restricción por simetría para mínimos en la PES y para puntos de cruce de energía mínima. En todos los cálculos realizados se empleó el funcional GGA de Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [58]. Se ha mostrado previamente que este funcional reproduce de manera adecuada parámetros estructurales y barreras energéticas para compuestos de platino [57], energías de cohesión en cúmulos [59], siendo mucho más importantes los efectos de la base y el pseudopotencial [60]. Para la optimización de mínimos en la PES recurrimos al pseu-

dopotencial no relativista de Stuttgart-Dresden (MHF60) como primera aproximación y a los pseudopotenciales relativistas SBK-JC con su respectiva base doble zeta [61] y MDF60 combinado con su base cc-pwCVDZ-PP [62] en las multiplicidades singulete (M1), triplete (M3), quintuplete (M5), septuplete (M7) y nonete (M9). Para el pseudopotencial MDF60 se optimizó con la base doble zeta y se realizaron cálculos de punto simple con las otras bases.



Figura 3.1: Esquema de la metodología empleada en el presente trabajo.

El uso de bases con correlación consistente en el esquema de DFT ha sido un tema de controversia que parece ser resuelto al aumentar la precisión para las integrales bielectrónicas y evitar transformaciones del estilo Davidson para acelerar la evaluación de las integrales en programas de estructura electrónica [63]. Por este motivo se redujo el criterio para la transformación de la base (BasisTransform=6) en Gaussian 16 [64] y se incrementó la precisión en las integrales bielectrónicas como se ha sugerido. La eliminación de las transformaciones en la base resulta en cálculos de punto simple con

un costo computacional excesivo sin una sustancial mejora en la energía. Las estructuras de los mínimos fueron optimizadas en Gaussian16 [64]. En cada punto obtenido se verificó la contaminación de espín. Los cálculos de capa abierta se obtuvieron en el esquema Kohn-Sham no restringido (UKS) mientras que los singuletes se obtuvieron con funciones restringidas (RKS) debido a la alta contaminación de espín que se encontró, como se discutirá posteriormente. Para las funciones triplete con alta contaminación de espín se recalcularon las energías con un esquema de capa abierta restringido siguiendo el método de Kohn-Sham no restringido con restricciones (C-UKS) implementado en GAMESS [65] que genera un resultado equivalente a un cálculo restringido de capa abierta (RO) con menor dificultad en la convergencia del SCF.

En cuanto a los MECP se utilizó el algoritmo implementado en el código GAMESS [65] con el mismo funcional y el pseudopotencial SBK-JC. Se buscaron los MECP para las transiciones mediadas por un mecanismo SO ($\Delta S = 1$). Estos son los cruces entre singulete y triplete (M1-M3), triplete y quintuplete (M3-M5) y quintuplete y septuplete (M5-M7). También se tomaron en cuenta los cruces con $\Delta S = 2$, singulete-quintuplete (M1-M5) y triplete-quintuplete (M3-M7). De igual forma, los puntos de cruce que presentaron una alta contaminación de espín fueron obtenidos nuevamente en el esquema C-UKS. Para garantizar que los puntos encontrados eran en efecto mínimos en la superficie de cruce se realizó un análisis de frecuencias en la superficie de dimensión $3N - 7$ verificando que no haya frecuencias imaginarias en el Hessiano proyectado. Para esto recurrimos al código GLOWfreq [66] que además nos da la información necesaria de los gradientes para el cálculo de la probabilidad de transición y la constante de velocidad.

En las geometrías de los MECP se calculó el acoplamiento espín-órbita entre los estados de interés con el operador de Breit-Pauli en el código MolSOC [32, 36, 67] usando las bases DZP [68] y mDZP [60] para platino. Estas bases se usaron ya que el código MolSOC no admite funciones con pseudopotenciales en su implementación actual. Obtuvimos las constantes de velocidad canónicas para la transición electrónica partiendo de la probabilidad de transición de WC basada en la teoría de WKB tal y como se ha descrito en el marco teórico.

3.2. Mínimos de la superficie de energía potencial

Los resultados obtenidos al nivel PBE/SD sirvieron como una aproximación inicial al estudio del sistema, los resultados obtenidos con este método se encuentran reportados en las Tablas D.1 y D.2 así como la Figura D.1. Las geometrías encontradas fueron consistentes con estudios teóricos previos sobre cúmulos metálicos de 13 átomos. Se encontró que las funciones con M1 UKS presentan una alta contaminación de espín en la gran mayoría de las estructuras como se puede observar en la Tabla D.2 por lo que el estudio se limitó a funciones RKS para los estados M1. Con esto se procedió a reoptimizar las geometrías encontradas a los niveles de teoría PBE/SBK-JC y PBE/MDF60/cc-pwCVDZ-PP en los estados M1, M3, M5, M7 y M9. La notación para describir estas estructuras en este trabajo es ${}^i g_{gs/lm}$ donde i se refiere a la multiplicidad M_i en la que se realizó la optimización y el subíndice gs/lm indica un mínimo global o un mínimo local en la PES. Las coordenadas optimizadas en ambos métodos se encuentran en el apéndice B. En las Figuras 3.2 y 3.3 se muestran las geometrías optimizadas de algunos puntos de interés optimizadas al nivel PBE/SBK-JC.

Tabla 3.1: Valores de S^2 después de la eliminación de la primer componente de contaminación de espín para los mínimos encontrados al nivel de teoría PBE/SBK-JC. La notación indica la multiplicidad en la que se realizó la optimización como superíndice.

Geometría	M3	M5	M7	M9
${}^1 g_{gs}$	2.0003	6.0002	12.0002	20.0001
${}^3 g_{gs}$	2.0005	6.0002	12.0001	20.0001
${}^5 g_{gs}$	3.0588	6.0091	12.0001	20.0001
${}^7 g_{gs}$	2.5288	6.0001	12.0001	20.0001
${}^9 g_{gs}$	5.9987	6.1866	12.0003	20.0001
${}^1 g_{lm}$	2.0004	6.0003	12.0002	20.0001
${}^3 g_{lm}$	2.0006	6.0003	12.0003	20.0001
${}^5 g_{lm-1}$	2.0029	6.0002	12.0002	20.0001
${}^7 g_{lm-1}$	3.2858	6.0002	12.0001	20.0001
${}^9 g_{lm}$	2.3183	6.0003	12.0002	20.0001
${}^5 g_{lm-2}$	2.0573	6.0007	12.0002	20.0001
${}^7 g_{lm-2}$	2.1436	6.0007	12.0003	20.0002

Las energías de cada geometría optimizada junto con la energía proveniente del cálculo de punto simple en estados de las multiplicidades de interés se encuentran en la Tabla 3.2. En las geometrías ${}^5 g_{gs}$, ${}^7 g_{gs}$, ${}^7 g_{lm}$ y ${}^9 g_{gs}$ la contaminación de espín del estado M3 era significativa como se puede observar en la Tabla 3.1. Debido a esto la

energía UKS no era apta para el análisis de la PES. En dichas geometrías se realizaron cálculos de punto simple en M3 en el esquema C-UKS y las energías de M3 en estas geometrías mostradas en este trabajo son las obtenidas con dicho método.

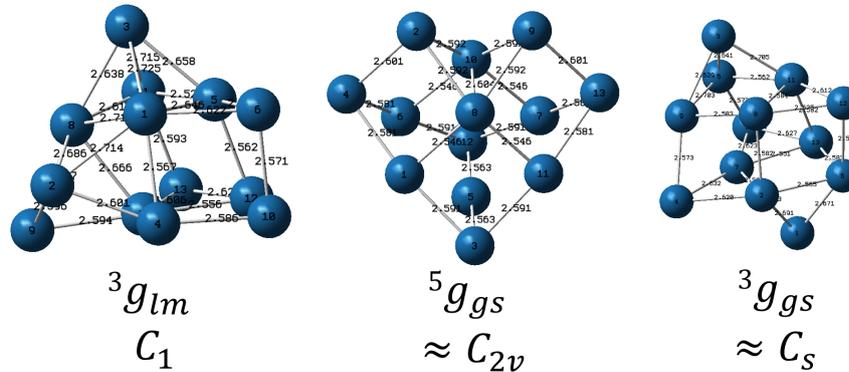


Figura 3.2: Ejemplo de las geometrías en competencia para el cúmulo de Pt_{13} . Se muestran las estructuras de menor energía de cada tipo de geometría al nivel PBE/SBK-JC. La notación indica como superíndice la multiplicidad en la que se realizó la optimización. La etiqueta gs se refiere a un mínimo global y lm a un mínimo local. Todas las distancias se encuentran reportadas en Å. Se indica el grupo puntual de cada tipo de geometría en la parte inferior.

A partir de estos resultados encontramos tres principales tipos de estructura que podrían estar en competencia a temperatura finita, ejemplos de estos se encuentran en la Figura 3.2. La estructura que reportamos como el estado basal es un arreglo con forma de corazón con una simetría cercana a C_{2v} , ejemplos de dicha geometría son las estructuras ${}^5g_{gs}$, ${}^7g_{gs}$ y ${}^9g_{lm}$. En esta estructura se favorecen los estados de mayor multiplicidad, en especial el estado M5 que sería el estado basal del sistema. La segunda estructura de menor energía está formada por un prisma pentagonal con un átomo adicional en una de las aristas de la base quedando una base de 6 átomos y una parte superior de 5 átomos. Los dos átomos restantes se encuentran adicionales uno en la cara superior del prisma y otro en la cara inferior generando una estructura con simetría cercana a C_s . Los mínimos encontrados con este tipo de geometría son ${}^1g_{gs}$, ${}^3g_{gs}$, ${}^5g_{lm-1}$, ${}^7g_{lm-1}$ y ${}^9g_{gs}$. En este caso se favorecen las estructuras de menor multiplicidad al alejarse de la simetría C_s , los estados de mayor multiplicidad se acercan más a la simetría C_s como se ve en la estructura ${}^9g_{gs}$. La última de estas estructuras en competencia mantiene la estructura anterior pero los dos átomos adicionales al final se encuentran uno en la cara superior y otro en una cara lateral del prisma produciendo

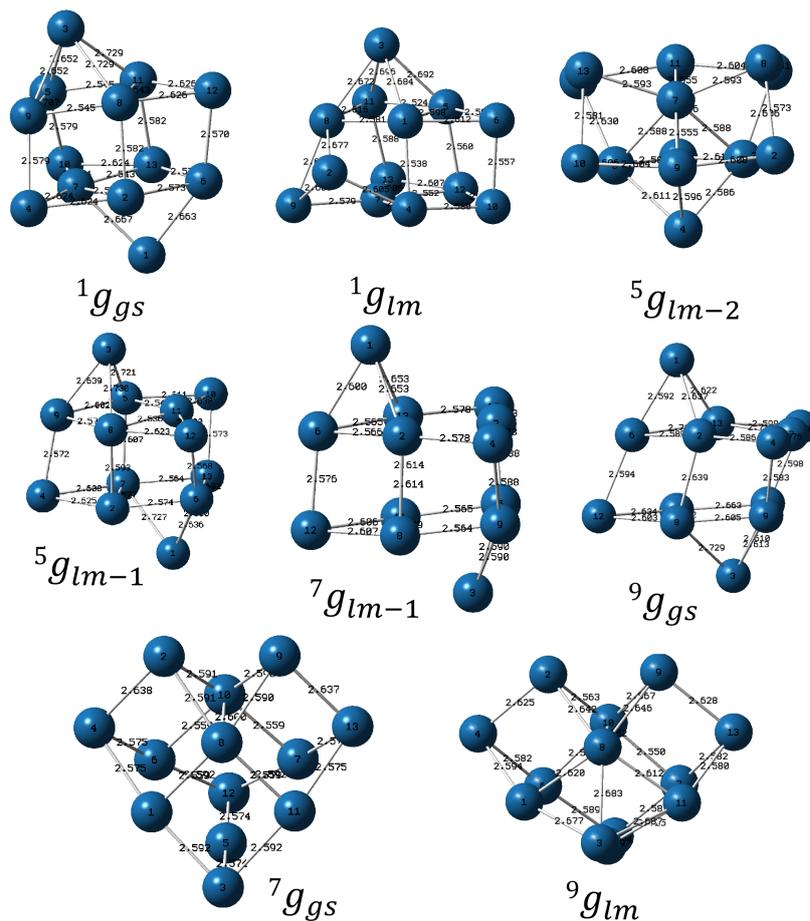


Figura 3.3: Geometrías de interés correspondientes a mínimos en la PES al nivel PBE/SBK-JC. Todas las distancias se encuentran reportadas en Å.

una estructura con simetría C_1 . Las estructuras $1g_{Im}$ y $3g_{Im}$ pertenecen a esta última geometría. Al igual que en el caso anterior se observó que al tener menor simetría el cúmulo se favorecieron los estados de baja multiplicidad. Otras geometrías encontradas se observan en $5g_{Im-2}$ y $7g_{Im-2}$ siendo la primera una estructura con simetría cercana a C_{2v} y la segunda una versión distorsionada de la geometría con C_1 .

En cuanto al análisis energético de estos puntos estacionarios en la PES, encontramos que el estado M9 no se estabiliza lo suficiente en ninguna geometría como para poder ser tomado en cuenta en la competencia de espín. El nonete de menor energía se encuentra a 8.68 kcal/mol por encima y, siendo éste el mínimo, se esperaría que el cruce con cualquier otra PES de distinta multiplicidad se encuentre a energías mayores. Ya que estos cruces funcionan como altura de una barrera según NA-TST, la cinética será órdenes de magnitud menor que las posibles transiciones entre otros estados. Por

Tabla 3.2: Energías relativas en kcal/mol para los mínimos globales y locales encontrados así como sus respectivos cálculos de punto simple en distintas multiplicidades al nivel PBE/SBK-JC. La notación indica la multiplicidad en la que se realizó la optimización como superíndice. Los subíndices gs y lm indican un mínimo global y un mínimo local respectivamente. Todas las energías están referidas a la geometría ${}^5g_{gs}$ en quintuplete. Las energías de los mínimos globales se indican con negritas y las de los mínimos locales aparecen subrayadas. Las energías del triplete (M3) para las geometrías ${}^5g_{gs}$, ${}^7g_{gs}$, ${}^7g_{lm}$ y ${}^9g_{gs}$ se obtuvieron en el esquema C-UKS debido a la alta contaminación de espín.

Geometry	M1	M3	M5	M7	M9
${}^1g_{gs}$	2.95	1.86	7.48	14.64	23.68
${}^3g_{gs}$	3.98	1.23	7.41	14.80	23.69
${}^5g_{gs}$	11.64	5.04	0.00	2.13	9.20
${}^7g_{gs}$	8.80	5.75	0.35	1.35	9.14
${}^9g_{gs}$	18.25	15.76	11.13	9.73	8.68
${}^1g_{lm}$	<u>3.45</u>	4.58	9.08	16.20	24.86
${}^3g_{lm}$	7.29	<u>2.13</u>	7.01	15.10	22.77
${}^5g_{lm-1}$	4.88	2.96	<u>5.58</u>	12.15	21.75
${}^7g_{lm-1}$	18.68	25.44	7.15	<u>6.30</u>	16.16
${}^9g_{lm}$	12.67	5.04	3.96	6.90	<u>9.88</u>
${}^5g_{lm-2}$	10.40	8.51	<u>9.25</u>	15.69	25.30
${}^7g_{lm-2}$	17.96	10.38	9.84	<u>10.88</u>	17.74

este motivo solamente consideramos la interacción entre los estados M1, M3, M5 y M7.

En la Figura 3.4 se resume gráficamente la energética de los estados en los mínimos encontrados. Esto nos ayuda a tener una idea de la forma de las PES y funge como una buena primera aproximación para encontrar MECP necesarios para obtener la cinética de la transición electrónica dentro de NA-TST. Es importante notar que cambios pequeños en la geometría generan un cambio importante en la estructura electrónica y en consecuencia, en el ordenamiento entre los estados. Esto se observa al pasar de ${}^1g_{lm}$ a ${}^3g_{lm}$. En dicho caso, observamos que en la estructura ${}^1g_{lm}$ la cara superior del cúmulo se encuentra casi plana pero al pasar a ${}^3g_{lm}$ hay una piramidilización del átomo marcado con la etiqueta 8 en 3.2 y 3.3. Dicha estabilización de un estado triplete debido a la piramidilización de un átomo es un fenómeno frecuente en varios sistemas orgánicos, como en los tiofenos. Por esta razón se espera que el MECP entre el estado M1 y M3 se encuentre cercano a estas geometrías.

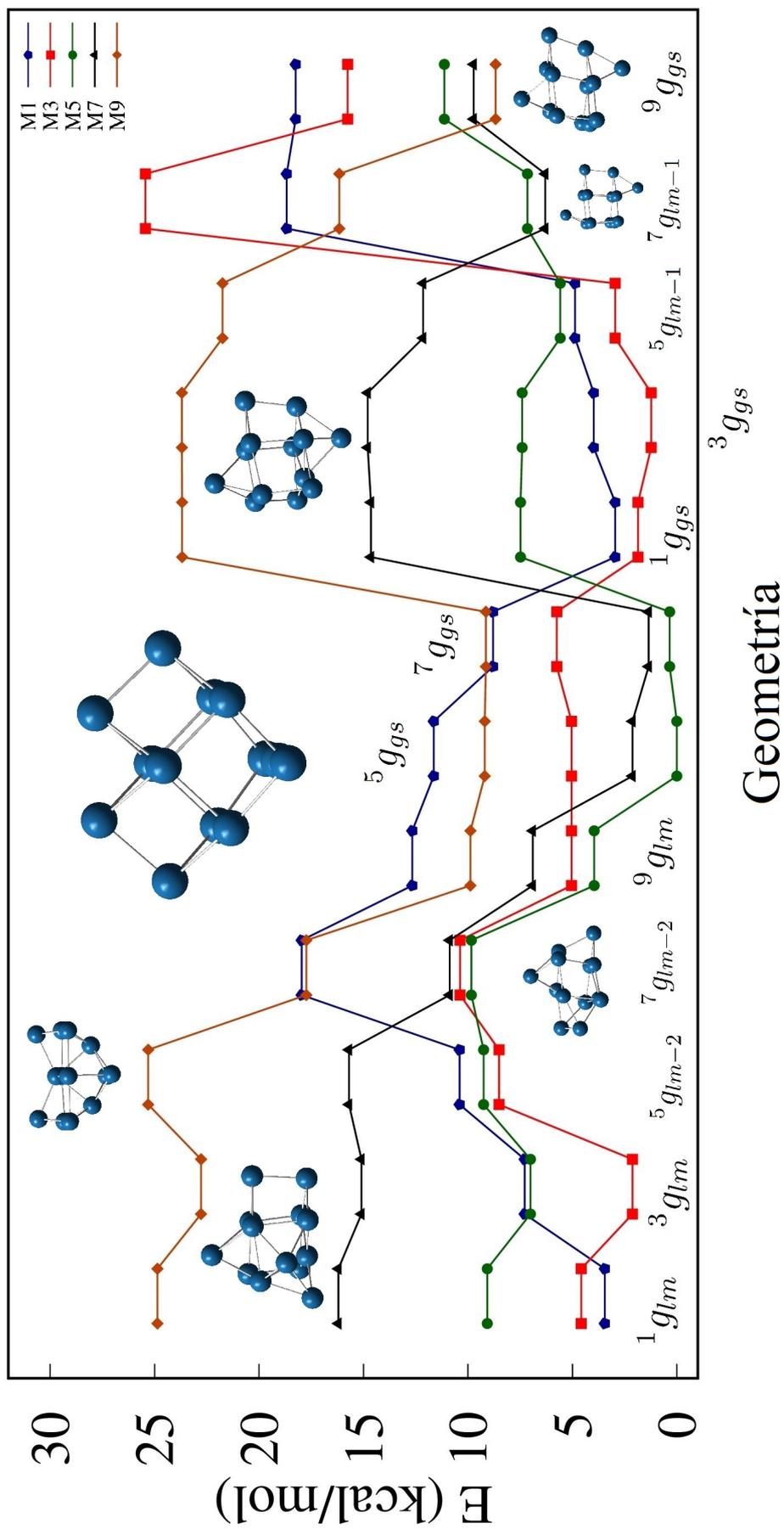


Figura 3.4: Energías relativas para los mínimos encontrados en las superficies de energía potencial al nivel de teoría PBE/SBK-JC. Las energías se encuentran referidas a la geometría ${}^5 g_{gs}$ en el estado M5 y son reportadas en kcal/mol. Las energías del estado M3 en las geometrías ${}^5 g_{gs}$, ${}^7 g_{lm}$ y ${}^9 g_{gs}$ fueron obtenidas en el esquema C-UKS.

En el presente trabajo encontramos un nuevo mínimo para el cúmulo de Pt_{13} . La geometría ${}^5g_{gs}$ no ha sido reportada anteriormente en estudios de cúmulos de 13 átomos como el de Piotrowski [57] ni en otros estudios teóricos del cúmulo [54]. La estructura más cercana reportada es un arreglo con simetría \mathcal{C}_{3v} [57]. El estado de espín correspondiente en este caso es M5, en concordancia con lo propuesto experimentalmente [1, 2]. Observamos en la Figura 3.5 la densidad de espín en el estado basal. Se encuentra que los átomos con mayor densidad β (y por lo tanto menor densidad de espín) se encuentran en la parte superior del arreglo en forma de corazón.

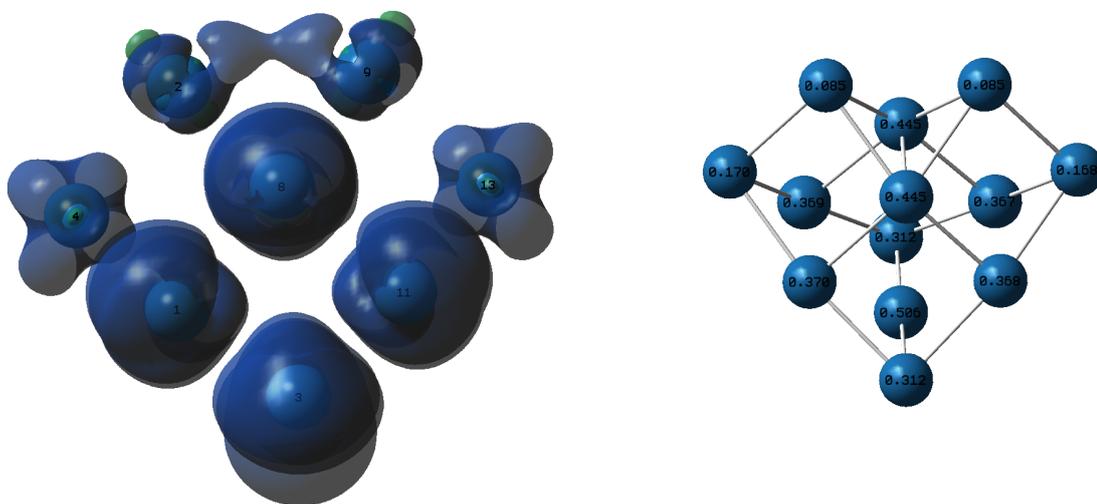


Figura 3.5: Densidad de espín y población de espín del estado M5 en la geometría ${}^5g_{gs}$ obtenida al nivel PBE/SBK-JC. Densidad de corte de 0.001 au^{-3} . Las superficies en azul y verde corresponden a una densidad de espín positiva y negativa respectivamente.

Las optimizaciones realizadas con el pseudopotencial MDF60 no mostraron cambios significativos con respecto a los resultados obtenidos con SBK-JC. La mayor diferencia se encuentra en las distancias de enlace como se puede observar en la Figura 3.6. Se encontró que en todos los casos las distancias de enlace son menores en MDF60 comparadas con los resultados generados con SBK-JC. A pesar de estas diferencias estructurales las energías relativas se mantienen muy similares a las obtenidas en SBK-JC como lo muestra la Tabla 3.3. En este caso se mantuvo la notación empleada anteriormente con fines de comparación a pesar de que el estado basal del estado M9 a este nivel de teoría probablemente tenga una geometría cercana al mínimo \mathcal{C}_{2v} que encontramos. En este caso no se realizaron cálculos C-UKS en las funciones M3 con

alta contaminación de espín, éstas son, al igual que con SBK-JC las funciones M3 en las geometrías ${}^5g_{gs}$, ${}^7g_{gs}$, ${}^7g_{lm}$ y ${}^9g_{gs}$. En la Tabla 3.3 las energías de los estados triplete que tienen un asterisco corresponden al resultado de funciones con alta contaminación de espín. Debido a la poca importancia de las diferencias de energía encontradas con este método y SBK-JC se procedió con la búsqueda de los MECP únicamente al nivel PBE/SBK-JC.

Tabla 3.3: Energías relativas en kcal/mol para los mínimos globales y locales encontrados así como sus respectivos cálculos de punto simple en distintas multiplicidades al nivel PBE/MDF/cc-pwCVDZ-PP. La notación indica la multiplicidad en la que se realizó la optimización como superíndice. Los subíndices gs y lm indican un mínimo global y un mínimo local respectivamente. Todas las energías están referidas a la geometría ${}^5g_{gs}$ en quintuplete. Las energías de los mínimos globales se indican con negritas y las de los mínimos locales aparecen subrayadas. *Energía de funciones con alta contaminación de espín.

Geometría	M1	M3	M5	M7	M9
${}^1g_{gs}$	2.61	2.01	7.47	14.95	24.90
${}^3g_{gs}$	3.89	1.29	7.33	15.13	25.03
${}^5g_{gs}$	11.58	0.72*	0.00	1.64	8.88
${}^7g_{gs}$	11.60	0.07*	0.21	0.74	8.79
${}^9g_{gs}$	18.87	11.36*	12.15	10.61	9.48
${}^1g_{lm}$	<u>2.90</u>	5.22	10.37	17.14	26.55
${}^3g_{lm}$	5.05	<u>2.57</u>	8.18	16.17	23.96
${}^5g_{lm-1}$	4.60	3.13	<u>5.16</u>	12.08	21.80
${}^7g_{lm-1}$	18.20	6.13*	6.70	<u>5.94</u>	16.48
${}^9g_{lm}$	13.35	5.95	4.15	8.00	<u>10.93</u>
${}^5g_{lm-2}$	11.53	9.93	<u>9.90</u>	17.27	26.68
${}^7g_{lm-2}$	18.28	12.91	12.22	<u>13.04</u>	20.56

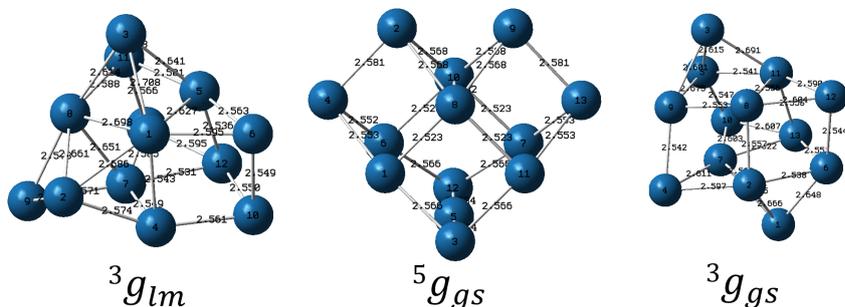


Figura 3.6: Geometrías de menor energía obtenidas al nivel PBE/MF60/cc-pwCVDZ-PP. Todas las distancias se encuentran reportadas en Å.

3.3. Puntos de cruce de mínima energía

Para obtener la cinética de una transición electrónica entre estados de distinta multiplicidad M_i y M_j es necesario encontrar los MECP y obtener la información de los gradientes de cada estado en dicho punto así como el acoplamiento entre los estados involucrados. Los MECP entre estados con $\Delta S = 1$ se muestran en la Figura 3.7 y los MECP con $\Delta S = 2$ en la Figura 3.8. Se verificaron las frecuencias en el hessiano proyectado tal y como se describe en el marco teórico de la presente tesis para garantizar que, en efecto, se encontró el mínimo en la superficie de cruce.

Para todos los cruces se emplea la notación $g_{CP}^{M_i-M_j}$ siendo el superíndice un indicador de los estados que se cruzan en dicho MECP. Es importante revisar que la función obtenida representa de manera adecuada el espín total del sistema por lo que se revisó la contaminación de espín en cada punto. Sólo se encontraron valores ligeramente por encima de lo esperado en los puntos de cruce g_{CP}^{M3-M5} y g_{CP}^{M3-M7} . Por ello, se requirió realizar nuevamente la búsqueda del cruce bajo un esquema C-UKS. Los nuevos MECP encontrados se indican con la notación $*g_{CP}^{M_i-M_j}$. La energía de cada punto de cruce se reporta en la Tabla 3.4 y se muestra en la Figura 3.9.

Tabla 3.4: Energías relativas en kcal/mol para los puntos de cruce de mínima energía (MECP) al nivel PBE/SBK-JC. Todas las energías están referidas a ${}^5g_{gs}$ en quintuplete (M5). La notación indica qué estados M_i y M_j se cruzan. Un asterisco indica los puntos de cruce obtenidos en el esquema C-UKS. Las energías de los MECP se indican con negritas.

Geometry	M1	M3	M5	M7	M9
g_{CP}^{M1-M3}	3.61	3.61	8.13	15.54	23.89
g_{CP}^{M3-M5}	13.80	6.77	6.77	7.43	12.70
g_{CP}^{M5-M7}	18.42	8.16	6.79	6.79	12.10
g_{CP}^{M1-M5}	5.66	3.44	5.67	12.12	21.28
g_{CP}^{M3-M7}	13.20	6.25	7.08	6.25	12.01
$*g_{CP}^{M3-M5}$	7.74	2.93	2.93	5.06	7.82
$*g_{CP}^{M3-M7}$	9.80	3.81	2.69	3.81	8.02

Para el punto de cruce g_{CP}^{M1-M3} tenemos una energía relativa de 3.61 kcal/mol. Estructuralmente, se observa una estructura similar a la geometría \mathcal{C}_1 , esto va de acuerdo a lo esperado ya que la estructura de los mínimos sugería que una piramidalización era la responsable del cruce entre estos estados. La geometría se encuentra bastante

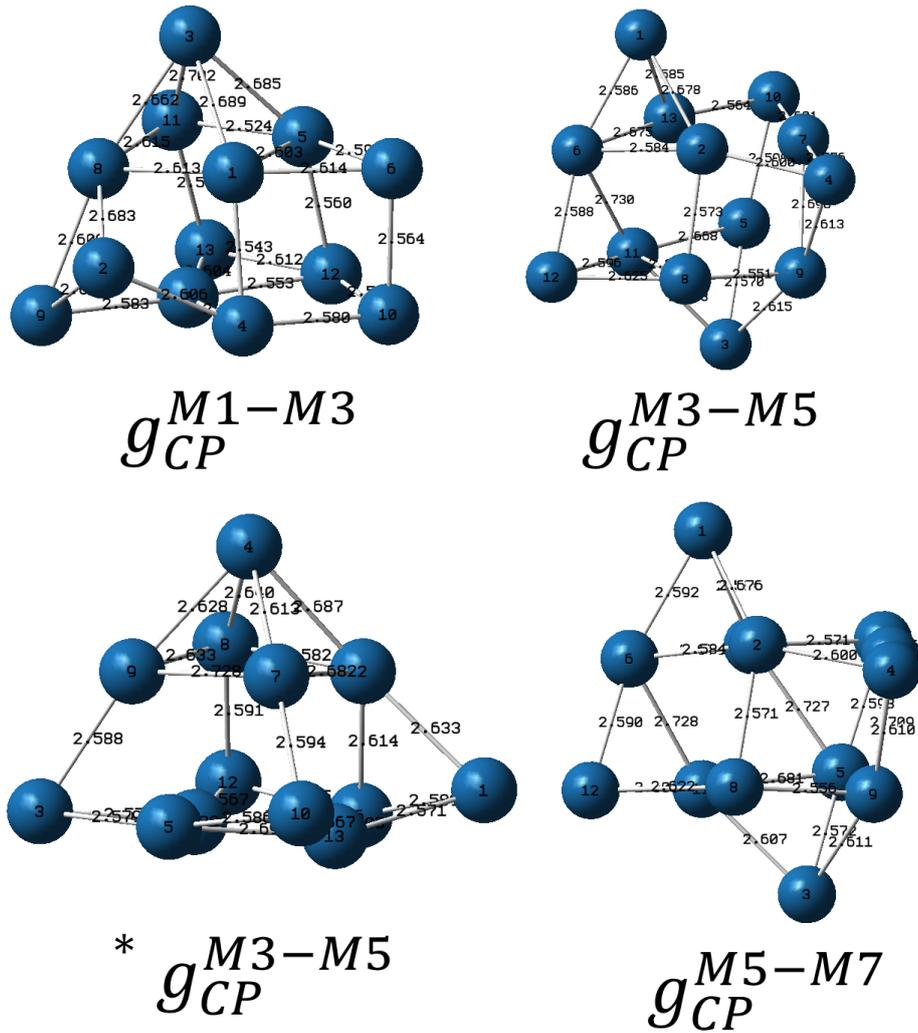


Figura 3.7: Geometrías de los puntos de cruce de mínima energía con $\Delta S = 1$ al nivel PBE/SBK-JC. La notación indica como superíndice los estados que se cruzan en cada punto de cruce. Todas las distancias se encuentran reportadas en Å. Un asterisco indica que esa geometría se encontró en el esquema C-UKS.

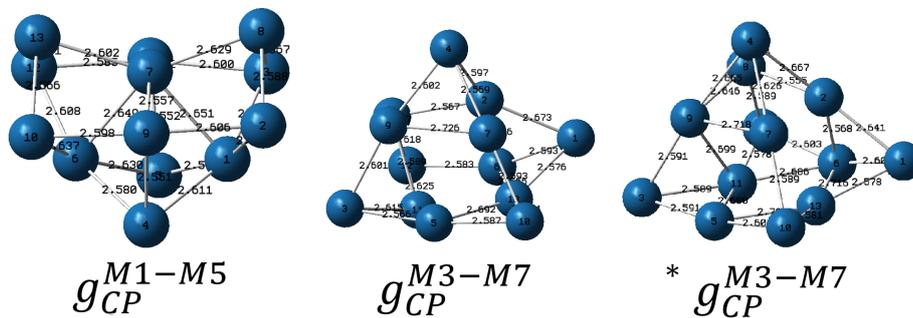


Figura 3.8: Geometrías de los puntos de cruce de mínima energía con $\Delta S = 2$ al nivel PBE/SBK-JC. La notación indica como superíndice los estados que se cruzan en cada punto de cruce. Todas las distancias se encuentran reportadas en Å. Un asterisco indica que esa geometría se encontró en el esquema C-UKS.

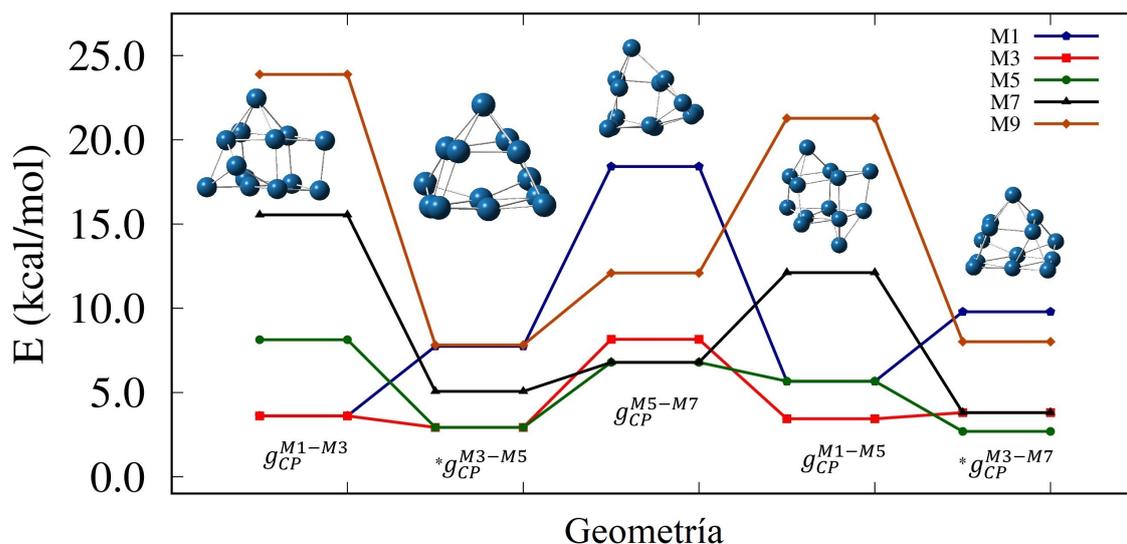


Figura 3.9: Energías relativas para los puntos de cruce de mínima energía al nivel PBE/SBK-JC. Todas las energías están referidas a ${}^5g_{gs}$ en quintuplete (M5). La notación indica qué estados M_i y M_j se cruzan. Un asterisco indica los puntos de cruce obtenidos en el esquema C-UKS.

cercana a ${}^1g_{lm}$. La Figura 3.10 muestra la trayectoria de mínima energía que conecta el punto de cruce con mínimos locales cercanos a esta geometría. En efecto en esta trayectoria presenta una piramidalización que estabiliza el estado triplete. Esto trae además una mayor deslocalización de los orbitales β , evidencia de esto es el aumento de la densidad β en más átomos del cúmulo.

En g_{CP}^{M3-M5} se presenta de igual manera una piramidalización de la estructura con geometría \mathcal{C}_s y está relacionada con los mínimos ${}^3g_{gs}$ y ${}^5g_{lm-1}$. El átomo 4 en g_{CP}^{M3-M5} 3.7 es el responsable de la piramidalización con respecto a la geometría ${}^3g_{gs}$ como se puede apreciar en las Figuras 3.7 y 3.2. Para llegar al mínimo ${}^5g_{lm-1}$ uno de los átomos (7 en 3.7 y 12 en 3.3) pasa de una arista al centro de la cara. Esto sugiere que la piramidalización primero estabiliza el estado M5 y seguido a esto el rearrreglo estructural nos lleva a ${}^5g_{lm-1}$. Para el punto de cruce encontrado con C-UKS ($*g_{CP}^{M3-M5}$) se llega a una geometría cercana a \mathcal{C}_1 , en este caso, en lugar de una piramidalización, se encuentra que el desplazamiento de un átomo de la capa superior a la inferior es lo que desestabiliza el estado triplete. Esa coordenada podría llevarnos al mínimo global del estado M5 tras un rearrreglo estructural, por ejemplo, el movimiento del átomo 13 (Figura 3.7) hacia el centro del cúmulo para llegar a la geometría ${}^5g_{gs}$. Debido a la

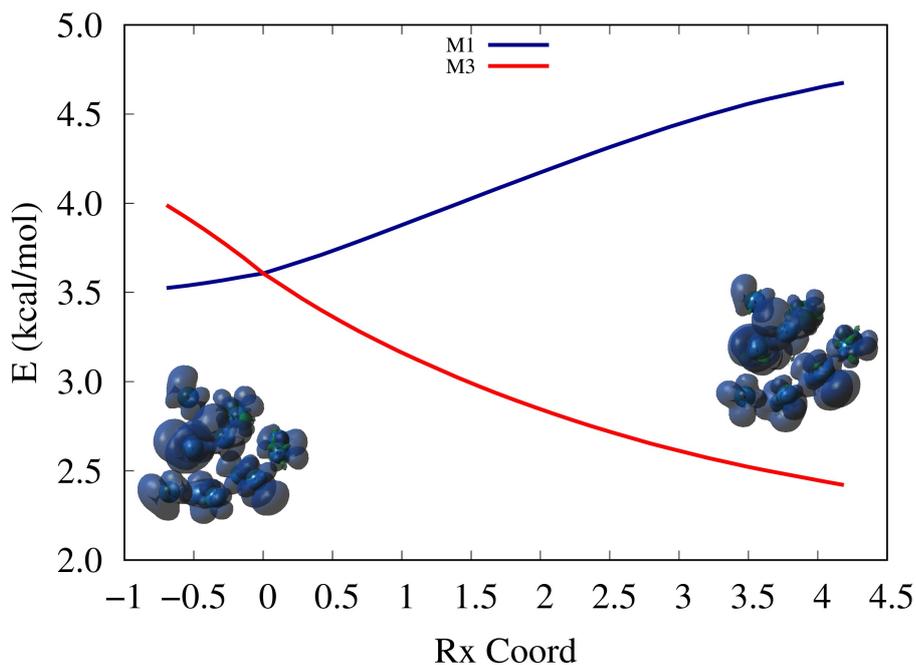


Figura 3.10: Trayectoria de mínima energía desde g_{CP}^{M1-M3} en los estados M1 y M3 obtenidos al nivel PBE/SBK-JC. La trayectoria fue obtenida con un tamaño de paso 0.05 ua. Se muestran las densidades de espín del estado M3 al inicio y al final de la trayectoria a una densidad de corte de 0.001 au^{-3} .

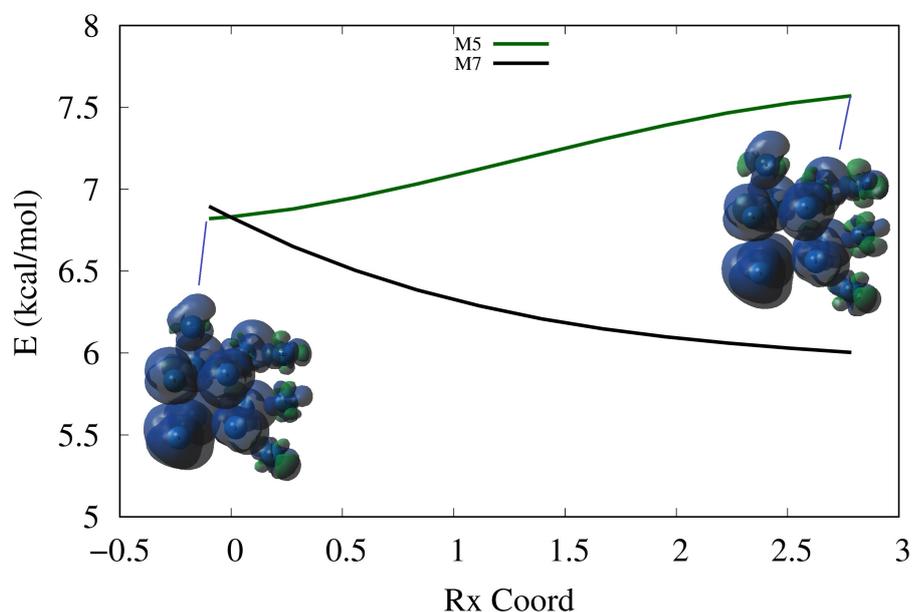


Figura 3.11: Trayectoria de mínima energía desde g_{CP}^{M5-M7} en los estados M5 y M7 obtenidos al nivel PBE/SBK-JC. La trayectoria fue obtenida con un tamaño de paso 0.05 ua. Se muestran las densidades de espín del estado M5 al inicio y al final de la trayectoria a una densidad de corte de 0.001 au^{-3} .

complejidad de la PES y a que hay una variedad de mínimos locales cercanos no se ha podido definir una trayectoria de mínima energía.

g_{CP}^{M5-M7} presenta un comportamiento similar a g_{CP}^{M3-M5} . La geometría se acerca a la estructura \mathcal{C}_s y en el MECP se tiene una ligera piramidalización del átomo 4 en la Figura 3.7. Observamos en la trayectoria del MECP hacia el mínimo ${}^7g_{lm-1}$ (Figura 3.11) que el paso al arreglo de mayor simetría beneficia el estado M7. En contraste, M5 se desestabiliza por la mayor deslocalización de los orbitales β sobre el cúmulo, esto va de acuerdo a reportes previos en donde el estado M5 presenta un momento magnético negativo localizado en uno de los átomos en el mínimo [57]. La comparación de estas geometrías y las posibles trayectorias nos permite sugerir que la transición M3-M5 será más importante que M5-M7 ya que el cambio estructural es similar pero el estado M3 se encuentra a menor energía en \mathcal{C}_s siendo favorecido para la transición.

Para los MECP en donde la transición involucra un cambio de espín $\Delta S = 2$ observamos que g_{CP}^{M1-M5} presenta una geometría casi idéntica a ${}^5g_{lm-2}$ mientras que los puntos de cruce g_{CP}^{M3-M7} y $*g_{CP}^{M3-M7}$ tienen estructuras similares entre sí y cercanas a $*g_{CP}^{M3-M5}$. Ya que el acoplamiento espín-espín suele tener una contribución mucho menor que el acoplamiento espín-órbita, sólo se reportan dichas estructuras como referencia y por completitud previo a evaluar si pueden afectar realmente el comportamiento magnético del cúmulo o no.

3.4. Acoplamiento espín-órbita

El cálculo del acoplamiento espín órbita requiere del uso de bases que incluyen todos los electrones por lo que se realizaron cálculos de punto simple en las geometrías de los MECP con $\Delta S = 1$ con las bases DZP y mDZP para Pt. No se realizaron cálculos del acoplamiento entre los estados con $\Delta S = 2$ ya que las reglas de selección indican que el acoplamiento espín-órbita entre estos es igual a cero pues éste es un operador tensorial de rango 1. La energía obtenida en cada geometría se muestra en la Tabla 3.5. Observamos que, en general, la diferencia de energía entre estos estados es pequeña como es de esperarse para una geometría de MECP a pesar de cambiar de metodología. Las diferencias de las energías relativas de un estado con respecto al otro se encuentran cercanas a 1 kcal/mol, siendo éste el valor de la precisión química

Tabla 3.5: Energía de los puntos de cruce al nivel PBE/DZP y PBE/mDZP. La etiqueta M_i se refiere al estado de menor multiplicidad mientras que la etiqueta M_j se asigna al de mayor multiplicidad. Se presenta la diferencia de energía en kcal/mol como valor absoluto.

DZP	$ \Delta E \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
g_{CP}^{M1-M3}	1.92
g_{CP}^{M3-M5}	0.25
g_{CP}^{M5-M7}	0.69
$*g_{CP}^{M3-M5}$	1.07
mDZP	$ \Delta E \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
g_{CP}^{M1-M3}	0.18
g_{CP}^{M3-M5}	1.66
g_{CP}^{M5-M7}	0.98
$*g_{CP}^{M3-M5}$	1.51

posible; entonces tomamos este resultado como bueno.

El acoplamiento entre estados requerido para obtener la probabilidad de transición se define como

$$H_{SO}^2 = \sum_{M_S=-S}^S \sum_{M'_S=-S'}^{S'} |\langle S M_S | \hat{H}_{SO} | S' M'_S \rangle|^2 \quad (3.1)$$

Por esto se reporta únicamente esta cantidad como medida del SOC en lugar de todos los elementos de matriz para cada caso, el cual se encuentra en la Tabla 3.6. Tenemos que el valor del SOC es menor en DZP para todas las geometrías de MECP con $\Delta S = 1$ salvo para $*g_{CP}^{M3-M5}$. La diferencia máxima entre el SOC obtenido con estas bases fue de $90 \text{ cm}^{-1} = 0.25 \text{ kcal/mol}$. Debido a esta pequeña diferencia decidimos emplear para la evaluación de la probabilidad de transición y, posteriormente, la cinética de la transición, los resultados obtenidos al nivel PBE/mDZP.

Tabla 3.6: Acoplamiento espín-órbita a los niveles PBE/DZP y PBE/mDZP. Valores reportados en cm^{-1} . Las etiquetas M_i y M_j muestran los estados entre los que se evaluó el acoplamiento.

$H_{SO} (\text{cm}^{-1})$	DZP	mDZP
g_{CP}^{M1-M3}	170.46	228.96
g_{CP}^{M3-M5}	73.26	145.18
g_{CP}^{M5-M7}	217.90	304.31
$*g_{CP}^{M3-M5}$	175.86	148.73

3.5. Probabilidad de transición

Consideramos en esta sección únicamente las transiciones entre estados con $\Delta S = 1$ debido a la mayor contribución de SOC sobre SSC. Se empleó la probabilidad de transición de acoplamiento débil (ecuación 2.31 del marco teórico). Los parámetros para el cálculo de la probabilidad de transición así como el máximo de la misma se encuentran en la Tabla 3.7. Tenemos que para la transición de M1 a M3 a través del MECP g_{CP}^{M1-M3} es la que presenta menores energías de activación. Una gran variedad de factores influyen en la importancia del tunelaje en transiciones electrónicas. Dentro de la aproximación de WC, la diferencia de gradientes contribuye de manera significativa a este efecto [3]. Una menor diferencia de gradientes ΔG implica un cruce con pendientes menos pronunciadas, es decir, en las vecindades del MECP la diferencia de energía sigue siendo pequeña favoreciendo la transición electrónica por tunelaje seguida de un relajamiento al mínimo. Una mayor ΔG produce un cruce pronunciado en el que un cambio pequeño en el plano g-h genera un cambio importante en la diferencia de energía entre los estados adiabáticos inhibiendo este efecto.

En Pt₁₃ observamos que el paso entre los estados M3 y M5 por g_{CP}^{M3-M5} tiene el menor valor de g_{CP}^{M3-M5} por lo que se esperaría que haya una contribución importante por tunelaje a pesar de la alta energía de activación. La misma transición pero pasando por $*g_{CP}^{M3-M5}$ también tiene un valor pequeño de ΔG manteniendo un valor similar del gradiente promedio G y de H_{SO} . Por este motivo se espera una menor contribución por tunelaje comparado con g_{CP}^{M3-M5} . El único caso donde el tunelaje podría ser de poca importancia es en g_{CP}^{M5-M7} pues es la que tiene el mayor ΔG .

Para poder evaluar de mejor manera la importancia del tunelaje en estas transiciones electrónicas graficamos la probabilidad de transición como función de la energía en la coordenada definida por el plano g-h. Es importante notar que esto define una trayectoria efectiva en una sola dimensión por lo que se decidió que la transición de M_i a M_j con $i < j$ definiera la dirección positiva. La probabilidad de transición se muestra en la Figura 3.12. De 3.12a)-c) se muestra la probabilidad de transición en las dos direcciones posibles mientras que 3.12d) sólo muestra la probabilidad de transición de M3* a M5* para ejemplificar el comportamiento oscilatorio de la probabilidad de

Tabla 3.7: Parámetros para el cálculo de la probabilidad de transición y la constante de velocidad en la teoría de estado de transición no adiabática entre estados con $\Delta S = 1$ para el cúmulo de Pt₁₃ al nivel de teoría PBE/SBK-JC. La masa reducida (μ) es 194.9648 au. Se reporta el acoplamiento espín-órbita obtenido al nivel PBE/mDZP. Energías de activación en kcal/mol, el superíndice $LS \rightarrow HS$ se refiere a la energía de activación para la transición del estado de menor multiplicidad al de mayor mientras que $LS \leftarrow HS$ se refiere al caso contrario.

MECP	G (au.)	$ \Delta G $ (au.)	H_{SO} (cm ⁻¹)	Max(P_{WC})	$E_a^{LS \rightarrow HS}$	$E_a^{LS \leftarrow HS}$
g_{CP}^{M1-M3}	1.31×10^{-2}	0.0102	228.96	0.25	0.66	2.38
g_{CP}^{M3-M5}	9.44×10^{-3}	0.0043	145.18	0.22	5.54	6.77
g_{CP}^{M5-M7}	6.53×10^{-3}	0.0183	304.31	0.30	6.79	5.42
$*g_{CP}^{M3-M5}$	6.35×10^{-3}	0.0118	148.73	0.16	1.70	2.93

transición. En la imagen se muestra como una línea vertical sólida la energía del MECP con respecto a M_i mientras que la línea vertical punteada indica la misma información pero con respecto a M_j . Para las transiciones de M_j a M_i simplemente se cambió el signo de la función de Airy en la ecuación 3.2.

Es importante aclarar que el máximo de la probabilidad de transición no está relacionada con el tunelaje a través de la barrera. El máximo de la función de Airy se encuentra a energías mayores a la del punto de cruce siempre pero la energía de activación y los gradientes influyen en la probabilidad a energías menores. Al respecto, la transición de M5 a M7 por g_{CP}^{M5-M7} tiene la mayor probabilidad de ocurrir siempre y cuando se llegue a la energía del punto de cruce. Notemos que dicha energía de activación es la mayor con respecto a todas las transiciones consideradas. Para este cruce la alta diferencia de los gradientes es compensada con un alto valor de acoplamiento entre los estados. La probabilidad de transición es similar para todos los casos con la excepción del paso de M3 a M5 por $*g_{CP}^{M3-M5}$ donde el aumento de la diferencia de gradiente provoca que disminuya esta cantidad.

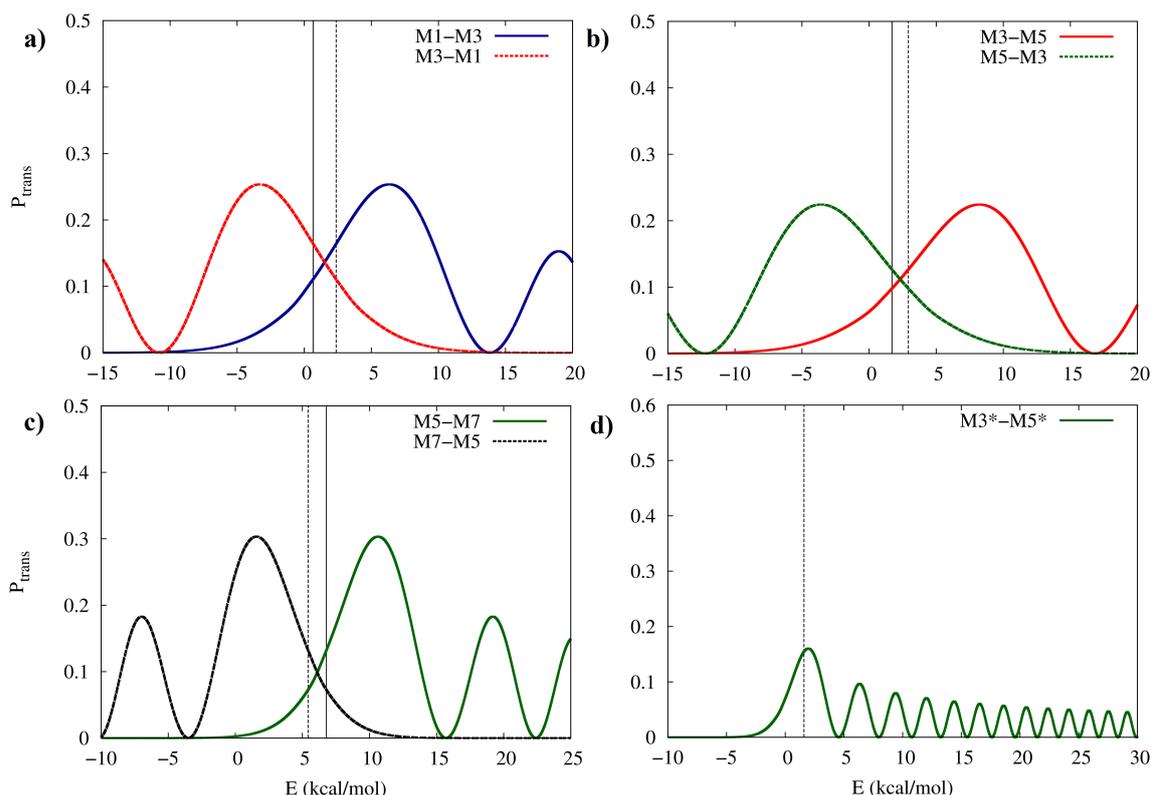


Figura 3.12: a) Probabilidad de transición entre los estados M1 y M3. b) Probabilidad de transición entre los estados M3 y M5. c) Probabilidad de transición entre los estados M5 y M7. d) Probabilidad de transición entre los estados M3* y M5*. Las líneas verticales sólidas indican la energía de activación $E_a^{LS \rightarrow HS}$ mientras que las punteadas corresponden a $E_a^{HS \rightarrow LS}$.

Una buena medida para evaluar cualitativamente qué tan importante será el tunelaje en la cinética de la transición electrónica es la probabilidad de transición a energía 0. Observamos que todos los casos salvo g_{CP}^{M5-M7} presentan una probabilidad distinta de cero. La transición que pasa por $*g_{CP}^{M3-M5}$ tiene una contribución por tunelaje en ese punto a pesar de que la probabilidad máxima se ve disminuida. Esto significa que para las transiciones de M1 a M3, de M3 a M5 y viceversa, el tunelaje tendrá efectos considerables para la cinética a bajas temperaturas siendo el primer par de transiciones más afectado por el tunelaje que el segundo. Para confirmar estas suposiciones pasamos al cálculo de las constantes de velocidad canónicas.

3.6. Cinética de las transiciones de espín y poblaciones de los estados de espín

Para la cinética de las transiciones de espín se empleó la constante de velocidad obtenida a partir de la probabilidad de transición WC (ecuación 2.36 del marco teórico). Ya que tenemos dos posibles MECP para la transición entre M3 y M5 se presentará el análisis por separado. Primero se analizará la cinética tomando en cuenta el MECP g_{CP}^{M3-M5} y posteriormente con $*g_{CP}^{M3-M5}$. A partir de la probabilidad de transición sabemos que el comportamiento de la transición con estos puntos no tendrá modificaciones considerables. En la Figura 3.13 se muestran las constantes de velocidad para las transiciones electrónicas con la notación k_{ij} , donde el subíndice ij se refiere a la transición de M_i a M_j .

Tal y como se esperaba, la transición entre los estados M5 y M7 no tiene una contribución importante por tunelaje, incluso a bajas temperaturas tal y como se ve en k_{57} y k_{75} . Para el resto de las transiciones la contribución por tunelaje domina la constante de velocidad y regula las transiciones electrónicas a bajas temperaturas (menores a 30 K). Como se ha mencionado, dicho comportamiento es consecuencia de la diferencia de gradientes en los MECP relevantes para cada una de estas transiciones. A mayores temperaturas vemos que las transiciones entre singulete y triplete son las más rápidas mientras que la transición de M5 a M7 y de M5 a M3 son las que tienen menores valores como se ve en k_{57} y k_{53} . Estas últimas constantes de velocidad se vuelven de orden comparable y son en un amplio rango de temperaturas órdenes de magnitud menores que las constantes de velocidad para el resto de transiciones electrónicas. Como consecuencia el paso del estado M5 a otras multiplicidades se vuelve el paso limitante en las transiciones electrónicas con cambio de multiplicidad, esto era de esperarse pues recordemos que el estado fundamental encontrado en este trabajo es M5.

Por este motivo, sería razonable pensar que en un amplio rango de temperaturas el estado del sistema será M5 y el momento magnético sería el correspondiente a este estado tal y como se ha reportado previamente [57]. Sin embargo, tenemos que considerar la alta contribución por tunelaje a bajas temperaturas. Entre más disminuye

3.6. CINÉTICA DE LAS TRANSICIONES DE ESPÍN Y POBLACIONES DE LOS ESTADOS DE ESPÍN

la temperatura, la contribución por tunelaje en k_{13} , k_{31} , k_{35} y k_{53} domina la constante de velocidad por lo que se tienen que hacer consideraciones adicionales que se discutirán más adelante.

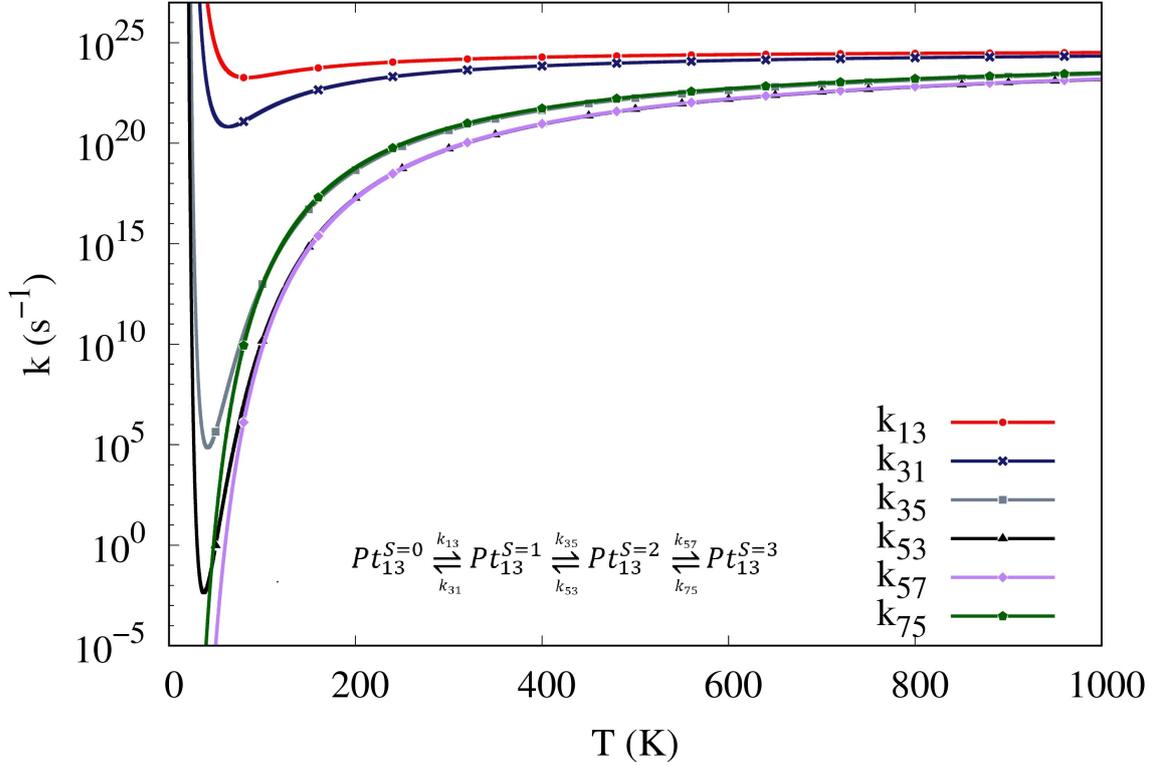


Figura 3.13: Constantes de velocidad para las transiciones de espín en el cúmulo de Pt_{13} . k_{ij} es la constante de velocidad para la transición del estado M_i a M_j . Se consideró la transición de M_3 a M_5 con el punto de cruce $g_{CP}^{M_3-M_5}$

Al aumentar la temperatura, la contribución por tunelaje deja de dominar la constante de velocidad y podemos obtener las poblaciones de cada estado como función de la temperatura. Consideremos una serie de reacciones sucesivas de primer orden para el paso entre estados de distinta multiplicidad como se ve en la Figura 3.13. Las ecuaciones de velocidad nos llevan al sistema de ecuaciones

$$k_{31}x_3 - k_{13}x_1 = x'_1 \quad (3.2)$$

$$k_{13}x_1 - (k_{31} + k_{35})x_3 + k_{53}x_5 = x'_3 \quad (3.3)$$

$$k_{35}x_3 - (k_{53} + k_{57})x_5 + k_{75}x_7 = x'_5 \quad (3.4)$$

$$k_{57}x_5 - k_{75}x_7 = x'_7 \quad (3.5)$$

3.6. CINÉTICA DE LAS TRANSICIONES DE ESPÍN Y POBLACIONES DE LOS ESTADOS DE ESPÍN

donde k_{ij} es la constante de velocidad, x_i es la población del estado M_i y x'_i su derivada con respecto al tiempo. El igualar cada $x'_i = 0$ nos lleva a la solución de estado estacionario del sistema mientras que la solución del sistema de ecuaciones diferenciales nos lleva a la solución dinámica o de estado transiente. Se debe tomar en cuenta que $\sum_i x_i = 1$ Debido a los altos valores de las constantes de velocidad, las soluciones dinámicas convergen a la solución de estado estacionario rápidamente por lo que no serán discutidas en este trabajo. Las soluciones en estado estacionario generan las poblaciones como función de la temperatura mostradas en la Figura 3.14.

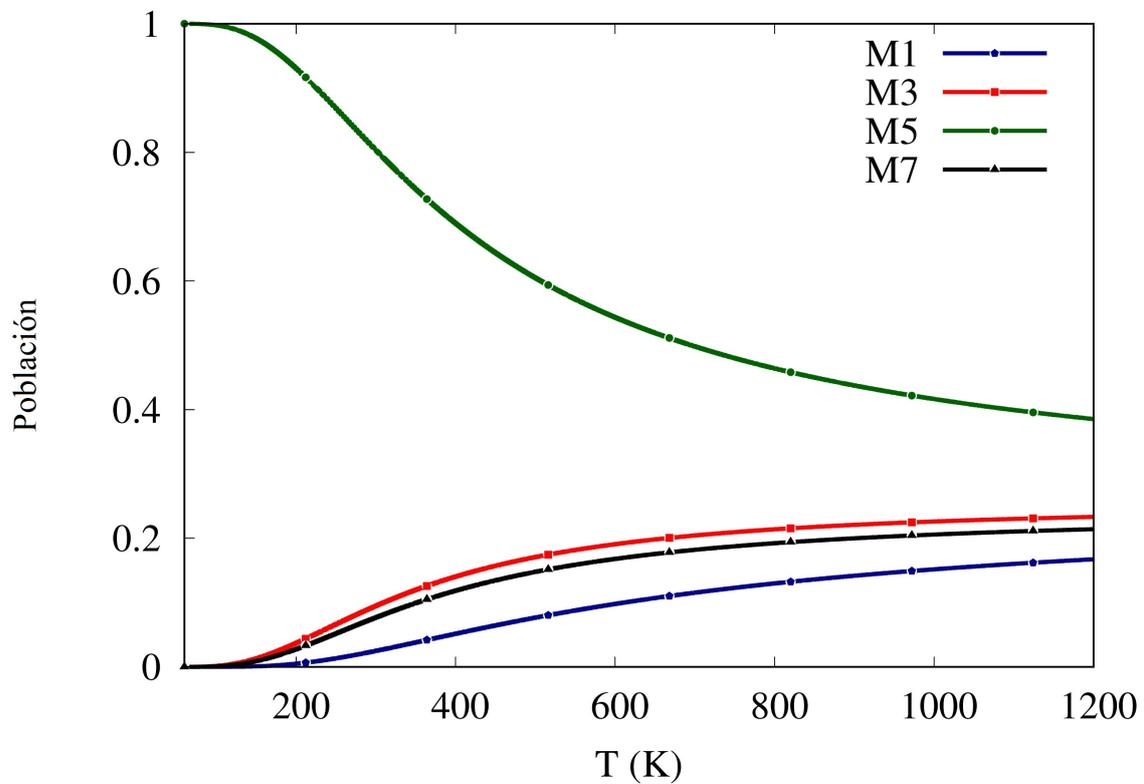


Figura 3.14: Poblaciones al equilibrio como función de la temperatura en el cúmulo de Pt_{13} . Se consideró la transición de M3 a M5 con el punto de cruce g_{CP}^{M3-M5} . La gráfica empieza en 40 K.

El estado M5, en temperaturas en las que el tunelaje deja de dominar la cinética de la transición, tiene una población cercana a 1, dicho rango es entre 50 y 100 K. Al aumentar la temperatura, el resto de los estados se empieza a poblar como consecuencia de las constantes de velocidad acercando las poblaciones entre sí. Ya que la constante k_{57} y k_{53} son del mismo orden las poblaciones de los estados M3 y M7 se mantienen cercanas en un amplio rango de temperaturas. El estado M1 es el que tiene

una menor población debido a la transición no adiabática de M1 a M3 pues ésta es la que tiene la mayor constante de velocidad k_{13} .

Ahora veamos el efecto que tendría considerar $*g_{CP}^{M3-M5}$ en lugar de g_{CP}^{M3-M5} . Para este caso se espera una menor contribución por tunelaje ya que la diferencia de gradientes es mayor en $*g_{CP}^{M3-M5}$ comparado con g_{CP}^{M3-M5} . Esto implica que la pendiente de las PES cerca del MECP sea más pronunciada permitiendo tunelaje sólo a energías cercanas a E_{MECP} . En cuanto al efecto energético, se tiene una energía de activación considerablemente menor, lo cuál incrementaría la constante de velocidad. El resultado obtenido se muestra en la Figura 3.15. Las constantes k_{13} , k_{31} , k_{57} y k_{75} son las mismas reportadas anteriormente. A temperaturas mayores a 100 K, la constante de velocidad k_{35} aumenta considerablemente con respecto a lo obtenido en la Figura 3.13 y se mantiene en valores similares a k_{31} . Por otra parte, k_{53} igual aumenta como consecuencia de la menor energía de activación. Esta constante de velocidad se acerca en magnitud a k_{75} conforme aumenta la temperatura por lo que se espera una disminución a menores temperaturas de la población de M5 para favorecer el resto de los estados.

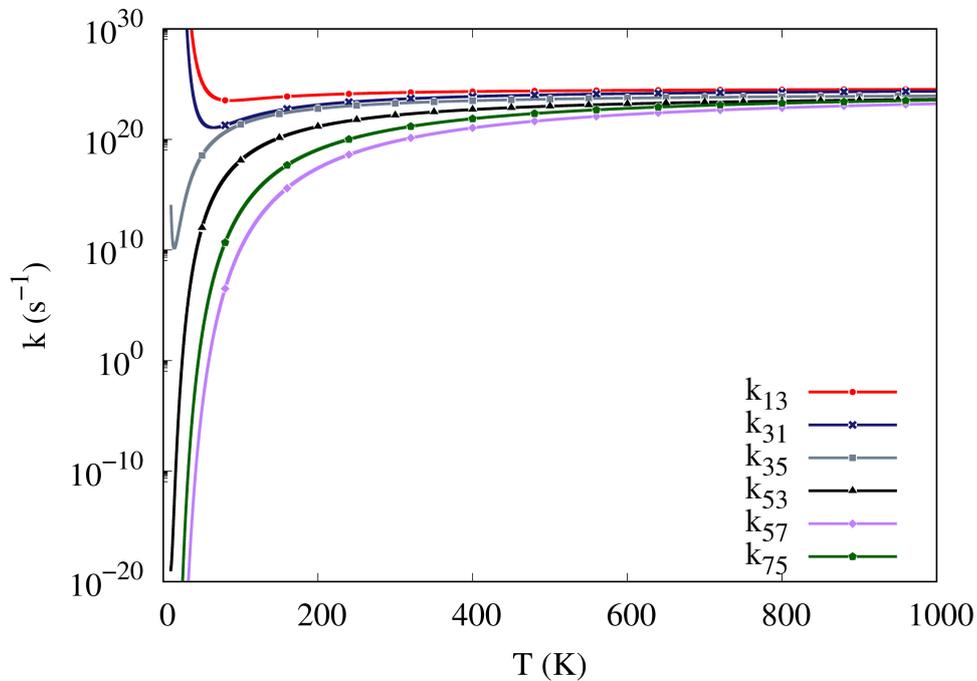


Figura 3.15: Constantes de velocidad para las transiciones de espín en el cúmulo de Pt₁₃. k_{ij} es la constante de velocidad para la transición del estado M_i a M_j . Se consideró la transición de M3 a M5 con el punto de cruce $*g_{CP}^{M3-M5}$.

En cuanto a la contribución por tunelaje, sí hay una disminución considerable comparado con la transición por g_{CP}^{M3-M5} . Sin embargo, se mantiene el dominio del tunelaje como mecanismo de transición a bajas temperaturas, volviendo equivalentes ambos casos a muy baja temperatura ($\approx < 40$ K). Las poblaciones obtenidas al resolver las ecuaciones en estado estacionario 3.4-3.7 para este punto de cruce se muestran en la Figura 3.16. En comparación con el resultado anterior se ve una disminución de M5 generando un aumento en la población de M1. El hecho de que la constante de velocidad k_{35} se acerca bastante a k_{31} produce un paso mayor de estados de alta multiplicidad al estado no magnético M1. Es decir, la transición $Pt_{13}^{S=2} \rightarrow Pt_{13}^{S=1} \rightarrow Pt_{13}^{S=0}$ es más rápida si se pasa por $*g_{CP}^{M3-M5}$ en lugar de g_{CP}^{M3-M5} .

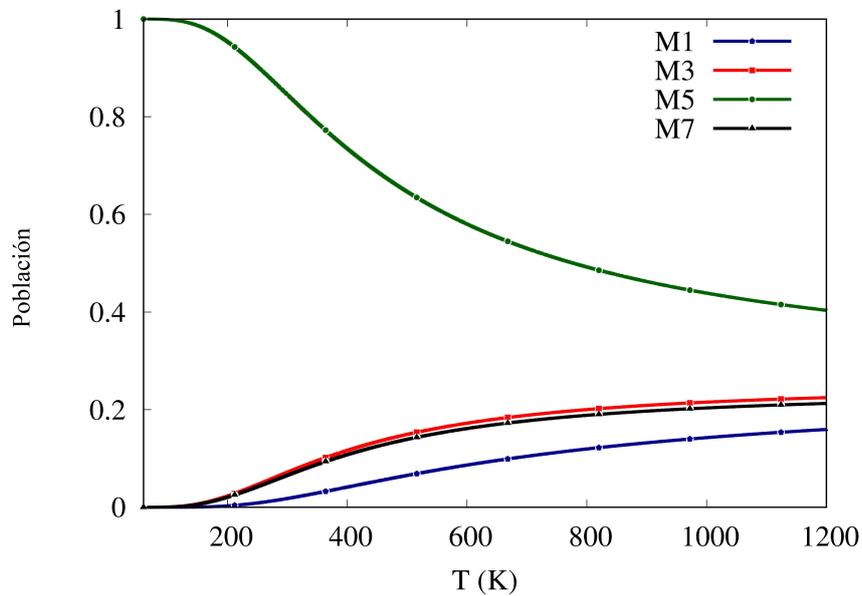


Figura 3.16: Poblaciones al equilibrio como función de la temperatura en el cúmulo de Pt_{13} . Se consideró la transición de M3 a M5 con el punto de cruce $*g_{CP}^{M3-M5}$. La gráfica empieza en 40 K.

3.6.1. Influencia de transiciones con $\Delta S = 2$

Actualmente, no existe ningún código que permita la evaluación del acoplamiento espín-espín entre estados de distinta multiplicidad en el contexto de DFT. El cálculo del acoplamiento espín-espín se limita en DFT a estados con la misma multiplicidad siguiendo el esquema sugerido por McWeeny y Mizuno [27] mientras que la evaluación para estados con distinto S requiere métodos de interacción de configuraciones multi-referenciales [26] con un muy elevado costo computacional.

Sin embargo, podemos realizar estimaciones de la magnitud del SSC partiendo del SOC, dado que el primero suele ser cercano al 10% del segundo [28]. Para descartar la importancia de este tipo de transiciones tomaremos un valor arbitrario exagerado para el acoplamiento para poder obtener la probabilidad de transición. En particular consideramos el valor de 100 cm^{-1} . Este valor es del mismo orden de magnitud que el SOC en nuestro sistema y sirve como una tentativa cota superior. Los demás parámetros necesarios para la probabilidad de transición se reportan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Parámetros para el cálculo de la probabilidad de transición y la constante de velocidad en la teoría de estado de transición no adiabática entre estados con $\Delta S = 2$ para el cúmulo de Pt_{13} al nivel de teoría PBE/SBK-JC. La masa reducida (μ) es 194.9648 au. El acoplamiento espín-espín es estimado. Energías de activación en kcal/mol, el superíndice $LS \rightarrow HS$ se refiere a la energía de activación para la transición del estado de menor multiplicidad al de mayor mientras que $LS \leftarrow HS$ se refiere al caso contrario.

MECP	$G \text{ (au.)}$	$ \Delta G \text{ (au.)}$	$H_{SS} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\text{Max}(P_{WC})$	$E_a^{LS \rightarrow HS}$	$E_a^{LS \leftarrow HS}$
g_{CP}^{M1-M5}	9.51×10^{-3}	0.0175	100	0.03	2.22	5.66
g_{CP}^{M3-M7}	1.19×10^{-2}	0.0179	100	0.04	4.91	5.02
$*g_{CP}^{M3-M7}$	1.05×10^{-2}	0.0183	100	0.04	2.45	2.58

Observamos que la máxima probabilidad de transición para este caso exagerado de acoplamiento espín-espín es un orden de magnitud menor a las probabilidades de transición obtenidas para las transiciones con $\Delta S = 1$, además la diferencia entre los gradientes es considerablemente mayor a los valores anteriormente reportados. En estas condiciones se observa que habrá una contribución por tunelaje a bajas temperaturas pues hay una probabilidad distinta de cero a la energía cero. Sin embargo, este mecanismo puede ser descartado fácilmente debido a que en estos puntos la probabilidad de transición es cercana a 0.005 lo cual es despreciable. La transición a través de $*g_{CP}^{M3-M7}$ no se muestra pues los valores de gradiente y probabilidad de transición son casi idénticos a g_{CP}^{M3-M7} .

Con esto podemos descartar, a falta de una mejor metodología, la contribución de transiciones con $\Delta S = 2$ mediadas por un mecanismo espín-espín y enfocarnos únicamente en las transiciones debidas al acoplamiento espín-órbita. Con este mecanismo

descartado podemos decir que las poblaciones encontradas son suficientes para la descripción de nuestro problema y podemos enfocarnos en los efectos que tienen estas transiciones en el comportamiento magnético de Pt_{13} .

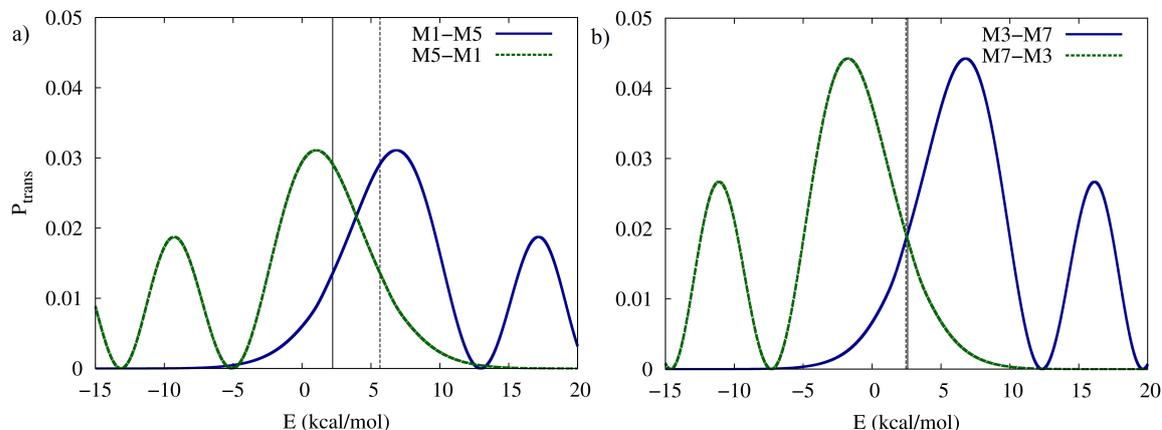


Figura 3.17: a) Probabilidad de transición entre los estados M1 y M5. b) Probabilidad de transición entre los estados M3 y M7.

3.7. Efectos en el comportamiento magnético y mecanismo de transición

Con las poblaciones obtenidas anteriormente se obtuvo el momento magnético promedio de sólo espín como función de la temperatura como aparece en las Figuras 3.18 y 3.19. En estas Figuras presentamos como comparación el momento magnético obtenido a partir de las poblaciones de una distribución de Maxwell-Boltzmann (MB) para comparar con nuestro desarrollo a partir de transiciones no adiabáticas de espín (NA). En la Figura 3.18 se considera para la transición de M3 a M5 el punto de cruce g_{CP}^{M3-M5} mientras que en 3.19 se toma en cuenta el MECP $*g_{CP}^{M3-M5}$. El momento magnético promedio es obtenido como $\langle \mu \rangle = \sum_i p_i (M_i - 1) \mu_B$ siendo p_i la población del estado M_i obtenido ya sea de las ecuaciones de velocidad o de la distribución MB.

Como muestra la Figura 3.19, el considerar el punto de cruce $*g_{CP}^{M3-M5}$ es que la caída del momento magnético con la temperatura es menor comparada con los resultados al emplear g_{CP}^{M3-M5} . Esto se debe al aumento de las poblaciones de M3 y M7 con respecto a M5. A pesar de que M1 tiene una mayor contribución en las transiciones con $*g_{CP}^{M3-M5}$, la mayor contribución al momento magnético de M7 compensa este efecto.

3.7. EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO Y MECANISMO DE TRANSICIÓN

En este caso las poblaciones MB y NA son equivalentes a temperaturas menores a 300 K.

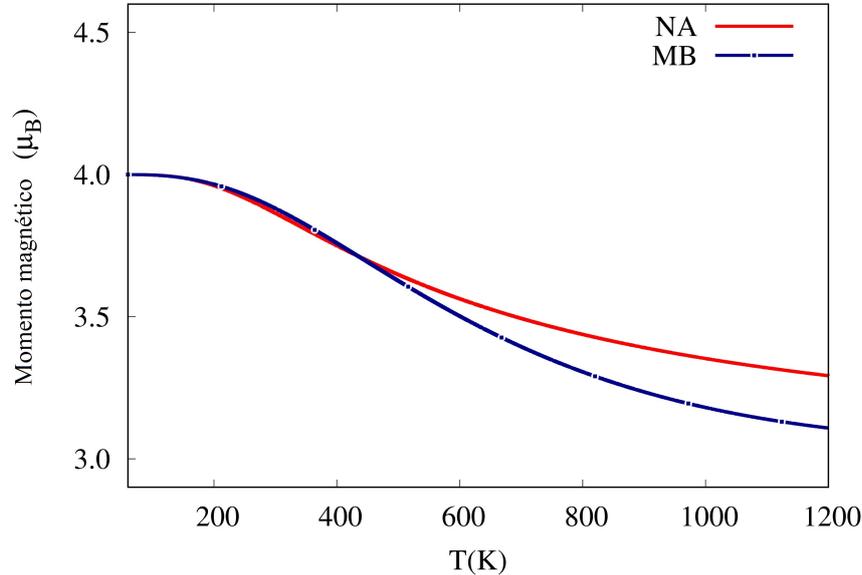


Figura 3.18: Momento magnético para el cúmulo de Pt_{13} como función de la temperatura. En rojo se muestra el momento magnético encontrado con las poblaciones resultantes de las ecuaciones de velocidad no adiabáticas (NA) y en azul el momento magnético resultante de una distribución de Maxwell-Boltzmann (MB). Se consideró la transición de M3 a M5 con el punto de cruce g_{CP}^{M3-M5} .

Para el caso que considera g_{CP}^{M3-M5} , a temperaturas menores a 500 K las poblaciones y por lo tanto el momento magnético promedio, de NA y MB son bastante similares. La principal diferencia entre el desarrollo mostrado (NA) y la distribución de MB es que en MB el estado M1 empieza a poblarse al aumentar la temperatura. En NA la constante de velocidad k_{13} es la de mayor magnitud provocando que la población M1 disminuya para favorecer M3.

Uno esperaría que cerca de 0 K la población del estado fundamental (M5) debería de ser exactamente 1 y como resultado no habría contribución al momento magnético de otros estados de espín. La importancia de la contribución del tunelaje a las constantes de velocidad es evidente en este punto. Como se mencionó anteriormente k_{13} , k_{31} , k_{35} y k_{53} y tal cual se observa en 3.13 la constante de velocidad tiende asintóticamente hacia infinito. En dichas condiciones, la constante de velocidad llega a perder sentido físico pues la transición ocurriría de manera instantánea y en lugar de tener valores

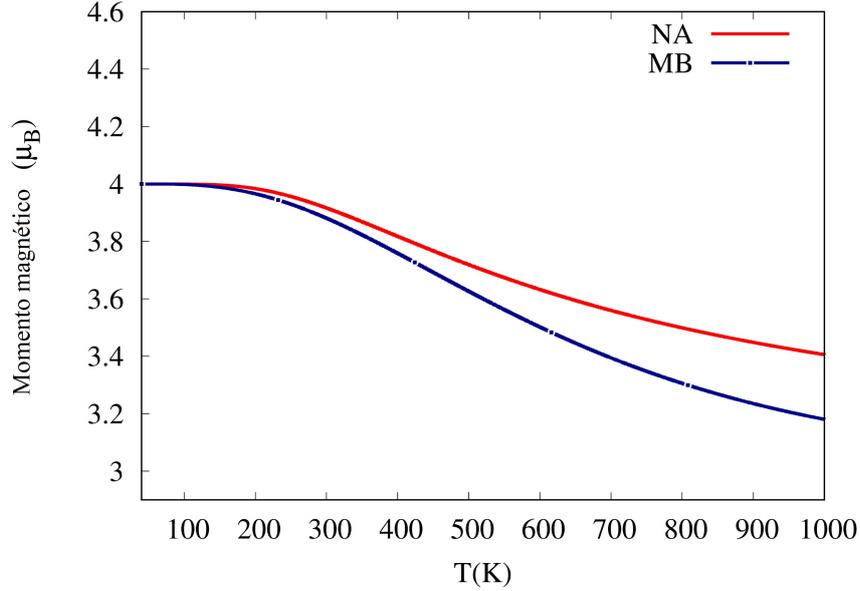


Figura 3.19: Momento magnético para el cúmulo de Pt_{13} como función de la temperatura. En rojo se muestra el momento magnético encontrado con las poblaciones resultantes de las ecuaciones de velocidad no adiabáticas (NA) y en azul el momento magnético resultante de una distribución de Maxwell-Boltzmann (MB). Se consideró la transición de M3 a M5 con el punto de cruce $*g_{CP}^{M3-M5}$.

distintos para la constante de velocidad, podemos asumir que éstas llegan a un valor máximo que se mantiene para toda transición electrónica. Es decir, las constantes de velocidad k_{13} , k_{31} , k_{35} y k_{53} son iguales en estas condiciones.

Ya que k_{57} y k_{75} van a cero, las ecuaciones de velocidad 3.2 se reducen a un sistema de 3 ecuaciones con 3 incógnitas donde los valores de la constante de velocidad son iguales entre sí. Este sistema es

$$kx_3 - kx_1 = x'_1 \quad (3.6)$$

$$kx_1 - 2kx_3 + kx_5 = x'_3 \quad (3.7)$$

$$kx_3 - kx_5 = x'_5 \quad (3.8)$$

y tiene solución para estados estacionarios $x_1 = x_3 = x_5 = \frac{1}{3}$, recordando que $\sum_i x_i = 1$. El momento magnético de sólo espín asociado a esta distribución se obtiene de $\mu_s = g_e \sum_i p_i \sqrt{S_i(S_i + 1)}$ y resulta ser $2.57 \mu_B$.

Bartolomé *et al.* [1] reportan un momento magnético de $3.7 \pm 0.4 \mu_B$ para cúmulo

los de Pt_{13} dispersos en una zeolita a 7 K, en dicho estudio se estudia el origen de dicho momento magnético obteniendo la contribución orbital y de espín al mismo a partir del espectro de XMCD. Ellos reportan una alta contribución orbital al momento magnético, dejando sólo un 68 % del momento magnético encontrado atribuible a efectos de sólo espín [1] y estudios teóricos adicionales muestran que dicho comportamiento se mantiene en varias estructuras del cúmulo libre [54]. Esto nos deja con una contribución de sólo espín de $2.5 \pm 0.4\mu_B$. Los autores de dicho artículo descartan la contribución de cúmulos dentro de la zeolita pues se ha mostrado [54,55] que estos no presentan momento magnético y sólo contribuyen al diamagnetismo a mayores temperaturas.

Dado que sólo una pequeña porción de los cúmulos presentes en la muestra estudiada por Bartolomé *et al.* presenta un momento magnético y, ya que se ha descartado la contribución de los cúmulos presentes en las cavidades de la zeolita, podemos decir que el comportamiento paramagnético es debido a los cúmulos libres en la muestra o los cúmulos presentes en la superficie de la zeolita. A pesar de que los cúmulos en superficie pueden presentar distorsiones geométricas debido a la interacción con el material [69], dichas distorsiones son consistentes con las geometrías del tipo \mathcal{C}_1 y \mathcal{C}_s encontradas en este trabajo. Aunado a esto, en el presente trabajo demostramos que existe una competencia de espín en una gran cantidad de configuraciones posibles. El resultado que reportamos de $2.57 \mu_B$ a temperaturas menores a 20 K concuerda con este resultado experimental.

Otros estudios experimentales a temperaturas mayores discrepan en cuanto al momento magnético encontrado. El momento magnético encontrado por Liu *et al.* [2] es completamente distinto al reportado por Bartolomé *et al.*; ellos encuentran un momento magnético promedio de $5.9\mu_B/\text{cúmulo}$ a temperaturas de nitrógeno líquido (63-77 K). En estas condiciones hemos mostrado que las poblaciones resultantes de la distribución de MB y NA son equivalentes y el estado M5 abarca la población total del sistema. La alta contribución orbital reportada [1,54] indica que el momento magnético debido únicamente al espín en este caso sería de $4.012 \mu_B$ lo cual concuerda con el estado M5. Como se muestra en las Figuras 3.13 y 3.15, en dichas condiciones las

3.7. EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO Y MECANISMO DE TRANSICIÓN

constantes de velocidad para las transiciones de espín en Pt_{13} dejan de estar mediadas por tunelaje y las poblaciones se arreglan de acuerdo al valor explícito de las mismas. Esto permite que el sistema se relaje completamente al estado fundamental generando el momento magnético de sólo espín esperado de $4 \mu_B$.

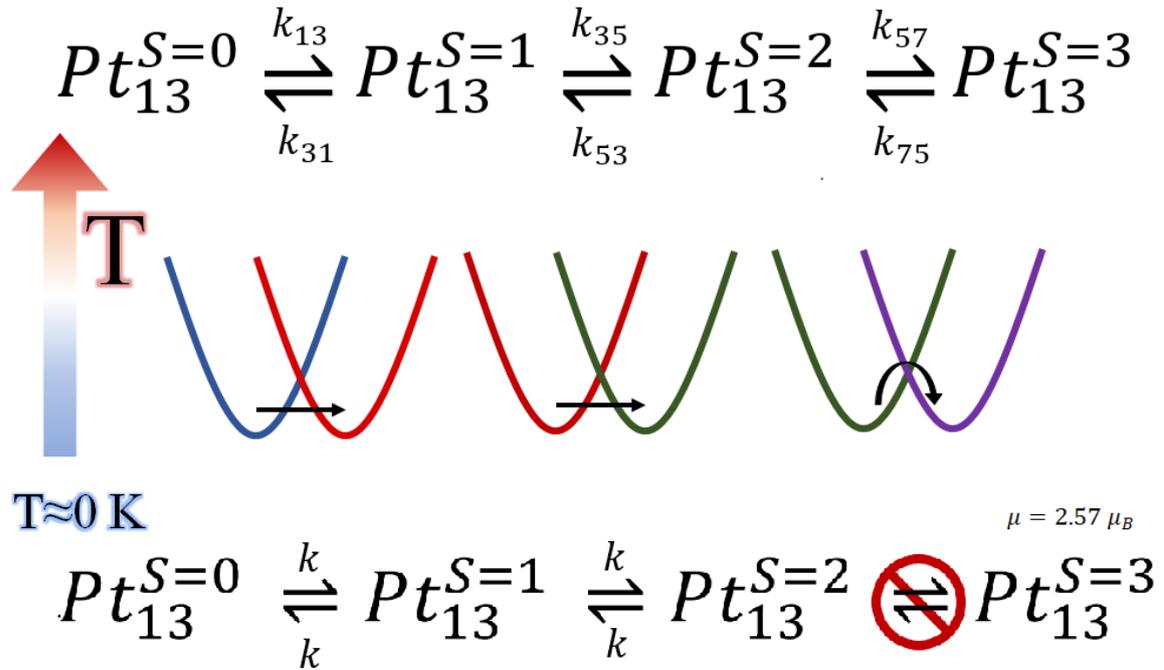


Figura 3.20: Mecanismo propuesto para las transiciones no adiabáticas de espín en Pt_{13} . La figura muestra que, al estar disponible un mecanismo dominado por tunelaje, las constantes de velocidad cerca de 0 K se vuelven iguales entre sí. Dicha condición cambia al aumentar la temperatura dando pauta a otras transiciones de espín.

Además, estudios recientes [55] demuestran que, si bien es cierto que a bajas temperaturas el sistema es paramagnético, a temperatura ambiente el comportamiento magnético del material es puramente diamagnético. Esto se ha explicado por el carácter de superátomo del cúmulo con geometría icosaédrica embebido en una zeolita NaY. El incremento en la población M1 encontrado con NA y MB podría contribuir aún más a dicho comportamiento a temperatura ambiente. Un efecto posible a tomar en cuenta que podría ser responsable de la pérdida de paramagnetismo a temperatura ambiente es la agregación de varios cúmulos de Pt_{13} generando cúmulos más grandes sin momento magnético.

Esto sería razonable ya que experimentalmente un porcentaje pequeño de los cúmu-

los en el material son los responsables del paramagnetismo a baja temperatura y las colisiones entre los cúmulos libres que permitirían el agregado de átomos se ve favorecido con la temperatura. Esto apoya además la hipótesis de que los cúmulos libres son los responsables del magnetismo a bajas temperaturas en los estudios de Bartolomé *et al* y de Liu *et al*.

Con los resultados presentados en esta tesis y confirmado que nuestro estudio reproduce de manera correcta los resultados experimentales, proponemos el mecanismo de transición mostrado en la Figura 3.20 para transiciones de espín en el cúmulo de Pt_{13} . A muy baja temperatura la transición entre M5 y M7 está bloqueada debido a la inhibición del tunelaje por la barrera debida a la diferencia de los gradientes, para el resto de transiciones en cambio, tenemos constantes de velocidad equivalentes generadas por la alta contribución del tunelaje a la constante de velocidad llegando a un valor límite. Al aumentar la temperatura, la transición M5-M7 deja de estar bloqueada, el tunelaje deja de mediar las poblaciones al equilibrio y éstas últimas dependen del valor explícito de las constantes de velocidad o de la distribución de MB correspondiente.

Capítulo 4

Conclusiones

En el presente trabajo se encontraron para el cúmulo de Pt_{13} estructuras para mínimos globales y locales de la PES de estados de distinta multiplicidad encontrando un nuevo mínimo global cercano a una simetría \mathcal{C}_{2v} y los MECP para todas las posibles transiciones de espín entre los estados M1, M3, M5 y M7. Existe una competencia entre estados de distinta multiplicidad en el cúmulo de Pt_{13} con efectos relevantes en el comportamiento magnético. Se ha mostrado la probabilidad para cada una de las transiciones empleando la probabilidad WC para la transición de espín. A pesar de que reportamos los MECP para transiciones mediadas por un mecanismo SS, hemos mostrado que dichas transiciones tienen mucha menor importancia comparadas con el mecanismo mediado únicamente por acoplamiento SO ($\Delta S = 1$). Se han encontrado las constantes de velocidad canónicas para cada transición de espín con $\Delta S = 1$. La dependencia de las poblaciones de cada estado de distinta multiplicidad y, por lo tanto, el momento magnético de Pt_{13} con la temperatura ha sido reportada. Las poblaciones encontradas mediante las ecuaciones de velocidad NA a temperaturas menores a 400 K son similares a las encontradas con una distribución de MB sobre todos los estados. Al aumentar la temperatura, el resultado NA varía con respecto a la distribución de MB principalmente debido a la transición NA entre los estados M1 y M3.

Se ha encontrado un mecanismo mediado por tunelaje a bajas temperaturas, explicando el origen de la contribución de espín al momento magnético encontrada en Pt_{13} a 7 K reportada por Bartolomé et al. [1]. Nuestro resultado explica la diferencia significativa entre estudios teóricos previos y mediciones experimentales a 7 K. En

estas condiciones, se esperaría que el estado más estable (M5) sea el único responsable del comportamiento magnético pero esto difiere mucho del resultado experimental de $2.5 \pm 0.4\mu_B$. Esta diferencia la explicamos mediante transiciones NA estudiadas dentro de NA-TST. Para algunas transiciones de espín, las constantes de velocidad son mediadas completamente por tunelaje a temperaturas cercanas a 0 K. En Pt₁₃, las transiciones entre M1-M3 y M3-M5 presentan este comportamiento. Dado que la constante de velocidad no puede ir a infinito, proponemos que la constante de velocidad tiene un máximo posible para transiciones de espín. Existen varios ejemplos en los que la constante de velocidad es limitada por una cierta condición, siendo el más significativo las constantes limitadas por difusión en teoría del estado de transición. Mostramos que, a muy bajas temperaturas, existe una mezcla entre los estados de espín debida al tunelaje en las transiciones no adiabáticas. Por otra parte, en estas condiciones las transiciones entre M5-M7 son inexistentes debido a la falta de un mecanismo mediado por tunelaje. Al aumentar la temperatura, la restricción entre M5 y M7 ya no es aplicable y la distribución de las poblaciones depende de las constantes de velocidad para las transiciones de espín.

Con nuestro desarrollo, encontramos un momento magnético debido al espín de $2.57 \mu_B$ en concordancia con lo reportado por Bartolomé et al. A mayores temperaturas, las poblaciones encontradas con nuestro estudio y las provenientes de una distribución MB, en conjunto con la alta contribución del momento angular orbital al momento magnético promedio reportada anteriormente [1, 54], explican los resultados magnetométricos encontrados por Liu et al. a temperaturas entre 63-77 K [2].

Una consecuencia directa de estos resultados es la importancia del tunelaje y de las transiciones no adiabáticas entre estados de distinta multiplicidad para poder explicar el comportamiento magnético anómalo en éste y otros cúmulos metálicos por lo que esperamos que este trabajo motive tanto el estudio de otros sistemas con características similares como el desarrollo de metodologías teóricas que permitan el estudio de estos fenómenos en cúmulos de metales de transición fuera de la aproximación semiclassical de una manera más eficiente y manejable computacionalmente.

Perspectivas

El presente estudio toma como válida la aproximación semiclásica, es decir, los núcleos siguen trayectorias clásicas y la descripción electrónica es cuántica. A pesar de que es bien sabido que la aproximación de Born-Oppenheimer deja de ser válida cerca de los puntos de cruce entre superficies de energía potencial, este tipo de métodos han servido para estudiar estos procesos físicos reproduciendo satisfactoriamente lo observado experimentalmente. Sin embargo, esto no quita que estamos perdiendo parte de la descripción física del problema al ignorar la función de onda nuclear y el acoplamiento entre el movimiento nuclear y el electrónico cerca de los puntos con degeneración. Existen metodologías que permiten incluir de manera aproximada la función de onda nuclear, como *Trajectory Surface Hopping* o *ab initio multiple spawning*. La principal problemática de estos es el alto costo computacional que los limita a sistemas relativamente pequeños o con pocos electrones. En consecuencia, es de gran importancia el desarrollo de metodologías teóricas que permitan el estudio cualitativo de estos sistemas sin elevar el costo computacional. Una de las opciones para esto es el estudio de dinámicas cuánticas empleando un potencial efectivo para los núcleos obtenido del acoplamiento vibrónico (VC). Actualmente hay esfuerzos en esta dirección empleando la aproximación lineal (LVC) pero se limitan a transiciones entre estados de la misma multiplicidad. Un estudio de ese estilo podría ser benéfico para transiciones de espín en cúmulos metálicos y moléculas orgánicas pues se pueden incluir los efectos de los núcleos aunque sea de forma aproximada.

Otra vertiente de este trabajo es la importancia de la evaluación del acoplamiento espín-espín entre estados de distinta multiplicidad. Al estudiar elementos pesados, el SSC podría jugar un papel importante en el ISC entre estados con $\Delta S = 2$, el presente trabajo no fue el caso pero la posibilidad de intersecciones de estos estados a energías tan bajas como unas cuantas kcal/mol abre la puerta a nuevos mecanismos de transición en sistemas moleculares. Al igual que en lo descrito anteriormente, una implementación en DFT en lugar de únicamente en MRCI podría ser benéfico para el estudio dinámico de cambios de espín reduciendo significativamente el costo computacional abriendo la puerta al estudio de este tipo de transiciones en cúmulos metálicos de metales de transición.

Apéndice A

Derivación del operador de Breit-Pauli

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

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

donde los términos adicionales son la interacción de Gaunt que contiene las matrices de Pauli α corresponde a las matrices de Dirac que a su vez contienen las matrices de Pauli asociadas al espín. Con esto obtenemos la ecuación de Breit

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

Esta ecuación es aproximada ya que el potencial de Coulomb no es estrictamente un invariante de Lorentz. El hamiltoniano de Breit-Pauli se obtiene mediante la transformación de Foldy-Wouthuysen para desacoplar la componente grande (con energías positivas en el esquema relativista, asociada a soluciones electrónicas) de la componente pequeña (con energías negativas en el esquema relativista, asociada a soluciones positrónicas) en la función de onda. Definimos una transformación unitaria U de la

forma

$$U = e^{-iS} \quad (A.3)$$

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

donde S tiene que ser hermitiana y tiene la forma

$$S = -i\beta \frac{\alpha \cdot p}{2m_e c} = -\frac{i}{2m_e c^2} \beta O \quad (A.4)$$

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

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

$$H' = U^\dagger H_B U = e^{iS} H e^{-iS} \quad (A.5)$$

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

$$H' = H + i[S, H] + \frac{i^2}{2}[S, [S, H]] + \frac{i^3}{3!}[S, [S, [S, H]]] + \dots \quad (A.6)$$

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

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

$$\frac{i^2}{2}[S, [S, H]] = -\frac{1}{2mc^2}\beta O^2 - \frac{1}{2m^2c^4}O^3 - \frac{1}{8m^2c^4}[O, [O, V]] \quad (A.7)$$

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

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

Al sustituir este resultado en A.6 obtenemos

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

El siguiente paso es reducir los términos con potencias non de O ya que estos acoplan los estados positrónicos con los electrónicos. Esto se realiza usando una segunda

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

transformación unitaria de la misma forma pero con S'

$$\begin{aligned} S' &= -\frac{i}{2m_e c^2} \beta O' \\ O' &= \frac{\beta[O, V]}{2m c^2} - \frac{O^3}{3m^2 c^4} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Siguiendo el mismo procedimiento el hamiltoniano H' se transforma a

$$H'' = e^{iS} H' e^{-iS} = \beta m c^2 + V' + \frac{\beta[O', V']}{2m c^2} - \frac{O'^3}{3m^2 c^4} \quad (\text{A.10})$$

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

$$H''' = \beta m c^2 + \frac{\beta O^2}{2m c^2} - \frac{\beta O^4}{8m^3 c^6} + V - \frac{[O, [O, V]]}{8m^2 c^4} \quad (\text{A.11})$$

Este operador ahora sólo contiene las potencias pares de O y cuando cada término es expandido llegamos al operador hamiltoniano de Breit-Pauli [16].

$$\begin{aligned} H^{BP} &= \sum_{i=1}^6 H_i^{BP} \\ H_1^{BP} &= \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \left[\sum_{i,a} \frac{Z_a}{r_{ia}^3} (r_{i,a} \times p_i) \cdot s_i - \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} (r_{ij} \times p_i) \cdot (s_i + 2s_j) \right] \\ H_2^{BP} &= \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \sum_{i,j \neq i} \frac{|r_{ij}|^2 s_i \cdot s_j - 3(r_{ij} \cdot s_i)(r_{ij} \cdot s_j)}{|r_{ij}|^5} - \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \frac{8\pi}{3} \sum_{i,j \neq i} \delta(r_{ij}) s_i \cdot s_j \\ H_3^{BP} &= -\frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} \left[\sum_{i,a} \frac{Z_a}{|r_{ia}|^3} r_{ia} \cdot p_i - \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|r_{ij}|^3} r_{ij} \cdot p_i \right] \\ H_4^{BP} &= -\frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} \left[\sum_{i,j} \frac{p_i \cdot p_j}{|r_{ij}|} + \frac{r_{ij} \cdot (r_{ij} \cdot p_j) p_i}{|r_{ij}|^3} \right] \\ H_5^{BP} &= -\frac{1}{8m^3 c^2} \sum_i p_i^4 \\ H_6^{BP} &= \frac{e \hbar}{2m^2 c^2} \sum_i [(E_i \times p_i) \cdot s_i] - \frac{i e \hbar}{4m^2 c^2} \sum_i (E_i \cdot p_i) + \frac{e \hbar}{m c} \sum_i (H_i \cdot s_i) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

El primer término, H_1^{BP} , es el término espín-órbita separado en la parte monoeléctronica y la parte bielectrónica. El término H_2^{BP} contiene el acoplamiento espín-espín y la interacción de contacto de Fermi. El valor de H_3^{BP} es la corrección de Dirac para el espín y H_4^{BP} es la corrección relativista entre electrones debido a la retardación del campo electromagnético producido por un electrón. H_5^{BP} es la corrección de masa-velocidad y finalmente H_6^{BP} sería el efecto de un campo eléctrico o magnético. Existe más de una forma de realizar la transformación unitaria por lo que se puede encontrar en la literatura más de una forma del operador de Breit-Pauli.

Una derivación alternativa se puede encontrar en [30] donde usan una transformación unitaria distinta. Además se puede llegar al operador de Breit-Pauli por la transformada de Fourier de la ecuación de Breit [16]. A pesar del esfuerzo por desacoplar las energías positrónicas el operador de Breit-Pauli contiene términos acoplando estados positrónicos y electrónicos. Debido a esto sólo se puede usar como una perturbación a primer orden ya que un método variacional nos llevaría a que la función de onda colapse y la energía tienda a $-\infty$.

Apéndice B

Cálculo del acoplamiento espín-órbita en el esquema DFT

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

$$\langle S, M_S | \hat{H}_{SO} | S', M'_S \rangle \quad (\text{B.1})$$

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

Discoincidencia orbital

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

$$\langle S, M_S | \hat{H}_{SO} | S, M'_S \rangle \quad (\text{B.2})$$

Recordando que tanto M_S como M'_S pueden tomar valores de $-S$ a S vamos a hacer los casos explícitos $M_S = M'_S = S$ y $M_S = M'_S = S - 1$ para mostrar el uso del teorema de Wigner-Eckart (ecuación 2.14) y la relación de recurrencia derivada (ecuación 2.19). Usaremos la siguiente notación para la base desacoplada $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 |$.

Para $M_S = M'_S = S$ tenemos

$$\langle S, S | \hat{H}_{SO} | S, S \rangle = \langle S, S; 1, q | S, S \rangle \frac{\langle S | \hat{H}_{SO} | S \rangle}{\sqrt{2S+1}} \quad (\text{B.3})$$

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

$$\langle S, S | \hat{H}_{SO} | S, S \rangle = \langle S, S; 1, 0 | S, S \rangle \frac{\langle S | \hat{H}_{SO} | S \rangle}{\sqrt{2S+1}} = A \quad (\text{B.4})$$

Ahora para obtener el elemento de matriz para el caso $M_S = M'_S = S - 1$ usaremos la relación de recurrencia descrita anteriormente (2.19)

$$\langle S, S - 1 | \hat{H}_{SO} | S, S - 1 \rangle = \langle S, S | \hat{H}_{SO} | S, S \rangle \frac{\langle S, S - 1; 1, 0 | S, S - 1 \rangle}{\langle S, S; 1, 0 | S, S \rangle} = A \frac{\langle S, S - 1; 1, 0 | S, S - 1 \rangle}{\langle S, S; 1, 0 | S, S \rangle} \quad (\text{B.5})$$

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

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

Tabla B.1: Elementos de matriz espín-órbita para discoincidencia orbital. A y B son elementos de matriz calculados mientras que a y b son cocientes de coeficientes Clebsch-Gordan. $a = \frac{\langle S, S-1; 1, 0 | S, S-1 \rangle}{\langle S, S; 1, 0 | S, S \rangle}$ y $b = \frac{\langle S, S-1; 1, -1 | S, S-2 \rangle}{\langle S, S; 1, -1 | S, S-1 \rangle}$. Los demás valores se obtienen de la continua aplicación de la relación de recurrencia 2.19.

Discoincidencia de espín

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

$$\langle S, M_S | \hat{H}_{SO} | S', M'_S \rangle \quad (\text{B.6})$$

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

$$\langle S, S | \hat{H}_{SO} | S + 1, S + 1 \rangle = \langle S + 1, S + 1; 1, q | S, S \rangle \frac{\langle S | \hat{H}_{SO} | S + 1 \rangle}{\sqrt{2(S + 1) + 1}} \quad (\text{B.7})$$

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

$$\langle S, S | \hat{H}_{SO} | S + 1, S + 1 \rangle = \langle S + 1, S + 1; 1, -1 | S, S \rangle \frac{\langle S | \hat{H}_{SO} | S + 1 \rangle}{\sqrt{2(S + 1) + 1}} = B' \quad (\text{B.8})$$

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

$$\begin{aligned} \langle S, S - 1 | \hat{H}_{SO} | S + 1, S \rangle &= \langle S, S | \hat{H}_{SO} | S + 1, S + 1 \rangle \frac{\langle S + 1, S; 1, -1 | S, S - 1 \rangle}{\langle S + 1, S + 1; 1, -1 | S, S \rangle} \\ &= B' \frac{\langle S + 1, S; 1, -1 | S, S - 1 \rangle}{\langle S + 1, S + 1; 1, -1 | S, S \rangle} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

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

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

Tabla B.2: Elementos de matriz espín-órbita para discoincidencia de espín. A' y B' son elementos de matriz calculados mientras que a', b' y c' son cocientes de coeficientes Clebsch-Gordan. $a' = \frac{\langle S+1, S; 1, -1 | S, S-1 \rangle}{\langle S+1, S+1; 1, -1 | S, S \rangle}$ $b' = \frac{\langle S+1, S-1; 1, 1 | S, S \rangle}{\langle S+1, -S-1; 1, 1 | S, -S \rangle}$ y $c' = \frac{\langle S+1, S-1; 1, 0 | S, S-1 \rangle}{\langle S+1, S; 1, 0 | S, S \rangle}$.

Estas relaciones, como se dijo con el teorema de Wigner-Eckart, son utilizadas en los programas de química cuántica. La implementación del operador de Breit-Pauli se encuentra disponible en Gamess [65] y en MolSOC [67]. Para aplicarlo en Gamess se requiere el uso funciones post-HF mientras que MolSOC está enfocado a DFT y es compatible con funciones de onda generadas en otros programas, como Gaussian [64].

Apéndice C

Geometrías de los puntos estacionarios de la PES y de los MECP

PBE/SBK-JC

$^1g_{gs}$			$^3g_{gs}$				
Pt	-1.899030	0.606694	2.463429	Pt	-1.903055	0.512106	2.499238
Pt	-1.210426	-1.851783	1.370070	Pt	-1.183080	-1.792922	1.311302
Pt	2.224899	-1.584964	-2.234209	Pt	2.249772	-1.540219	-2.224221
Pt	1.007417	-2.308414	2.696326	Pt	0.999092	-2.272533	2.679364
Pt	2.374088	0.467906	-0.562272	Pt	2.400714	0.474551	-0.523623
Pt	-2.675472	-0.201148	0.047770	Pt	-2.668903	-0.144409	0.026034
Pt	0.527365	-0.002894	1.539546	Pt	0.540622	0.046554	1.521790
Pt	-0.087294	-2.210593	-0.926581	Pt	-0.136942	-2.378123	-0.976095
Pt	2.095922	-2.056984	0.372189	Pt	2.060339	-2.061895	0.345294
Pt	1.522158	2.357461	0.971531	Pt	1.543383	2.403288	0.955717
Pt	0.173674	0.162238	-1.803598	Pt	0.154281	0.086699	-1.693846
Pt	-2.066069	-1.126829	-2.270587	Pt	-2.072446	-1.154831	-2.260091
Pt	-0.830673	1.591827	0.096991	Pt	-0.827217	1.664250	0.099745

${}^5g_{gs}$				${}^7g_{gs}$			
Pt	1.399695	1.033444	-1.645090	Pt	1.358507	1.024633	-1.655461
Pt	2.245495	0.874957	2.026583	Pt	2.204032	0.906603	2.126175
Pt	-0.826141	1.675069	-2.806010	Pt	-0.845001	1.668599	-2.859129
Pt	3.364730	0.168160	-0.212474	Pt	3.282588	0.177923	-0.168058
Pt	-0.677258	-0.765348	-2.035912	Pt	-0.693634	-0.781010	-2.081651
Pt	1.592944	-1.643992	-0.701549	Pt	1.551380	-1.648011	-0.716545
Pt	-1.819715	-1.507146	0.384125	Pt	-1.792994	-1.514995	0.349258
Pt	0.239386	1.594261	0.550576	Pt	0.247802	1.601770	0.576713
Pt	-0.595022	0.988359	2.928491	Pt	-0.500584	1.012781	2.985406
Pt	0.415857	-0.856502	1.414204	Pt	0.424938	-0.845696	1.436789
Pt	-2.012418	1.169067	-0.558754	Pt	-1.986583	1.156757	-0.589160
Pt	-0.478462	-3.146441	-1.108326	Pt	-0.495119	-3.176037	-1.158824
Pt	-2.849091	0.416112	1.764135	Pt	-2.755333	0.416682	1.754487
${}^9g_{gs}$				${}^1g_{lm}$			
Pt	0.573021	3.352931	0.252260	Pt	0.131479	-1.251397	1.250725
Pt	-0.007677	1.048814	1.395812	Pt	-2.114882	-2.382181	0.091673
Pt	-1.090676	-2.955847	-0.475241	Pt	-0.392360	0.717713	2.997087
Pt	1.683829	-0.241402	2.866405	Pt	0.157454	-2.084625	-1.146626
Pt	0.886867	-1.564958	-1.457329	Pt	1.442306	0.982607	1.045028
Pt	-1.618721	2.099793	-0.336574	Pt	2.742966	-1.260740	1.201614
Pt	2.408331	-0.197254	0.394460	Pt	-0.580329	0.351367	-1.493049
Pt	-1.826005	-0.838292	1.080833	Pt	-2.014104	0.151469	0.949991
Pt	0.514144	-1.955016	1.327139	Pt	-3.033344	-0.437666	-1.378224
Pt	2.872097	-0.036343	-2.143101	Pt	2.597233	-1.271181	-1.351501
Pt	-1.518119	-0.420563	-1.448013	Pt	-0.650837	2.383994	0.892887
Pt	-3.653055	0.495014	-0.207054	Pt	1.831380	1.185894	-1.476602
Pt	0.775963	1.213122	-1.249596	Pt	-0.116962	2.914746	-1.583000

${}^3g_{lm}$			${}^5g_{lm-1}$				
Pt	0.137159	-1.434699	1.380102	Pt	3.093619	-1.122170	0.678995
Pt	-2.080245	-2.336138	0.101453	Pt	0.766113	-0.332704	1.990033
Pt	-0.426214	0.707547	2.968042	Pt	-3.038365	1.039772	-0.665483
Pt	0.204820	-2.056354	-1.109868	Pt	-0.713512	-2.497136	2.112346
Pt	1.335174	0.891339	0.985787	Pt	-1.398470	-0.965680	-1.499178
Pt	2.746457	-1.264270	1.191545	Pt	2.104724	1.316719	0.535627
Pt	-0.603914	0.357935	-1.447828	Pt	0.580224	-1.875627	-0.065413
Pt	-1.937276	0.237218	0.857789	Pt	-1.196579	1.232975	1.339954
Pt	-3.067619	-0.452857	-1.388274	Pt	-2.408432	-0.991169	0.898175
Pt	2.647777	-1.251552	-1.377447	Pt	0.149241	0.065060	-3.332216
Pt	-0.617615	2.494992	0.933947	Pt	-0.289560	1.271915	-1.027778
Pt	1.813017	1.185702	-1.514165	Pt	0.368535	3.207255	0.610400
Pt	-0.151520	2.921136	-1.581082	Pt	1.982463	-0.349211	-1.575462
${}^7g_{lm-1}$			${}^9g_{lm}$				
Pt	3.373037	-1.088686	0.048834	Pt	1.711589	0.867476	-1.687331
Pt	1.267906	-0.227585	1.415435	Pt	2.162982	1.054934	1.777577
Pt	-3.135326	1.294146	-0.060549	Pt	-0.649216	1.953230	-2.329611
Pt	-0.253007	-1.897908	2.657449	Pt	3.548827	-0.097442	-0.130721
Pt	-2.085741	-0.653297	-1.407800	Pt	-0.631737	-0.622055	-1.911062
Pt	2.603724	1.392865	-0.058401	Pt	1.607803	-1.703569	-0.695304
Pt	-0.275019	-2.087895	0.091215	Pt	-1.846053	-1.611132	0.446298
Pt	-0.625399	1.564272	1.222332	Pt	0.114621	1.672376	0.227273
Pt	-2.089647	-0.527764	1.454729	Pt	-0.638146	1.163278	2.712691
Pt	-0.246844	-2.124032	-2.481520	Pt	0.384065	-0.730912	1.314503
Pt	-0.623976	1.453469	-1.353888	Pt	-2.304436	0.964831	-0.458443
Pt	0.821254	3.251090	-0.140081	Pt	-0.510038	-3.109930	-1.185491
Pt	1.269039	-0.348674	-1.387755	Pt	-2.950262	0.198914	1.919619

${}^5g_{lm-2}$			${}^7g_{lm-2}$				
Pt	1.323195	1.034629	-1.130162	Pt	0.911752	-0.414986	-1.330887
Pt	1.780025	2.563519	0.959896	Pt	0.927096	3.258366	1.370686
Pt	-0.670730	2.301727	-2.231174	Pt	0.411492	2.210436	-0.970019
Pt	2.612830	-0.741367	0.237136	Pt	2.713486	-1.462258	0.306362
Pt	0.505087	-1.057401	-2.461429	Pt	-0.900881	0.765908	-2.783322
Pt	0.340890	-1.994749	-0.056636	Pt	1.177796	-2.982310	-1.231843
Pt	-0.618127	0.356733	0.440908	Pt	2.034489	0.989471	0.863667
Pt	-0.668961	2.943402	0.269042	Pt	-2.205520	1.930320	-0.721574
Pt	1.254326	0.318353	2.178670	Pt	-0.799800	1.301745	1.440857
Pt	0.228285	-2.046755	2.546852	Pt	0.440960	-1.104433	1.495745
Pt	-1.779549	-0.015509	-1.803904	Pt	-1.671252	-0.602565	-0.625613
Pt	-2.197287	-2.322966	-0.662469	Pt	-0.918136	-2.910014	0.272360
Pt	-2.109986	-1.339615	1.713271	Pt	-2.121484	-0.979681	1.913581
g_{CP}^{M1-M3}							
Pt	0.1333089812	-1.2903332530	1.2738146825				
Pt	-2.1035063168	-2.3675636644	0.0941314440				
Pt	-0.4025927343	0.7100997378	2.9889687668				
Pt	0.1725957942	-2.0815348353	-1.1422678928				
Pt	1.4185878120	0.9608647237	1.0325916862				
Pt	2.7463964279	-1.2606702460	1.2028895684				
Pt	-0.5886628942	0.3503188312	-1.4748982866				
Pt	-1.9977906282	0.1813979548	0.9243158635				
Pt	-3.0454095297	-0.4430438105	-1.3824474745				
Pt	2.6118979367	-1.2694766322	-1.3578203876				
Pt	-0.6398176697	2.4164536622	0.9076791541				
Pt	1.8254104068	1.1822758231	-1.4855766198				
Pt	-0.1304175859	2.9112117083	-1.5813805044				

g_{CP}^{M3-M5}			
Pt	0.6454902789	3.3730689348	-0.0412676551
Pt	0.0087952600	1.2023189620	1.3922560066
Pt	-0.9734281444	-3.0217897976	-0.7753313809
Pt	1.3955962626	-0.3725265991	2.9279393507
Pt	0.9428444580	-1.5332011900	-1.6224288922
Pt	-1.5853134307	2.1220948203	-0.4222196926
Pt	2.1838580423	-0.1886608757	0.4827839912
Pt	-1.6917579759	-0.7281048261	1.4064107315
Pt	0.4441442812	-2.1105799521	1.2242829615
Pt	2.9463927235	0.0660410290	-1.9903264099
Pt	-1.4766809413	-0.4998065443	-1.1767478854
Pt	-3.5524250159	0.4995338848	0.0207089135
Pt	0.7124832017	1.1916111541	-1.4260620391
$*g_{CP}^{M3-M5}$			
Pt	0.5251171597	3.4640528350	-0.3712017776
Pt	0.2299059700	1.4933670707	1.3497481886
Pt	-0.8839872696	-3.1418790643	-1.2277621163
Pt	0.9674832858	-0.5797520281	2.8917371463
Pt	1.0482474008	-1.5134540270	-1.7459088340
Pt	-1.6122283621	2.0036992201	-0.4337337454
Pt	2.1200229704	-0.2431924565	0.5712014764
Pt	-1.4973818028	-0.3179794329	1.9820703935
Pt	0.1321998722	-2.0818916047	0.9033046599
Pt	3.0588747332	0.1107459172	-1.8209593511
Pt	-1.3512709975	-0.6247088993	-0.9506712656
Pt	-3.3900633750	0.2841599879	0.3178746467
Pt	0.7370794142	1.1468314824	-1.4657014224

g_{CP}^{M5-M7}			
Pt	0.6453171849	3.3708041867	-0.0374726869
Pt	0.0049310036	1.1994283034	1.3887765195
Pt	-0.9713105972	-3.0292666890	-0.7807603909
Pt	1.4029489430	-0.3734773659	2.9153503963
Pt	0.9472990339	-1.5312835559	-1.6110188289
Pt	-1.5888988763	2.1156365561	-0.4265252345
Pt	2.2104545562	-0.1785657320	0.4814009537
Pt	-1.7058492166	-0.7203135634	1.4061122054
Pt	0.4390902876	-2.0953935693	1.2075468002
Pt	2.9571980838	0.0622397785	-1.9932018672
Pt	-1.4910690164	-0.5056877952	-1.1751722097
Pt	-3.5677417439	0.5077066814	0.0274273639
Pt	0.7176293571	1.1781717648	-1.4024650209
g_{CP}^{M1-M5}			
Pt	-3.2883847755	0.6630037847	-0.2263980782
Pt	-1.0198075812	1.5092918216	1.1906700320
Pt	3.2253170280	-0.6060860014	0.1761844329
Pt	0.0886276537	3.3337841811	-0.3396579555
Pt	1.3940306156	-0.1548342675	-1.7714332840
Pt	-1.9243657654	-0.8985903527	1.3894107367
Pt	-0.8503008760	1.1249111603	-1.3566227365
Pt	1.2143576291	0.3263333292	1.7572355817
Pt	2.1187763965	1.7637603777	-0.1691805588
Pt	0.2227701301	-2.4259524708	-2.2892040340
Pt	0.5901622801	-1.5619094728	0.1833139665
Pt	0.0566616386	-1.8217503547	2.7299691615
Pt	-1.8278433740	-1.2519617348	-1.2742882641

g_{CP}^{M3-M7}			
Pt	0.6525448449	3.3586693574	-0.0477433022
Pt	0.0072155526	1.1993850660	1.3897290751
Pt	-0.9396642448	-3.0539311045	-0.7973282206
Pt	1.4053471546	-0.3799957194	2.9045901637
Pt	0.9605349862	-1.5285237196	-1.6023863621
Pt	-1.5934786466	2.1174108192	-0.4217889296
Pt	2.2617729117	-0.1682549143	0.4916936666
Pt	-1.7256067070	-0.6948252975	1.3960039566
Pt	0.4327111387	-2.0680837394	1.1805098993
Pt	2.9562749834	0.0703913357	-1.9947862290
Pt	-1.5316859060	-0.5360253977	-1.1811673827
Pt	-3.5899681404	0.5436263942	0.0382502935
Pt	0.7040010724	1.1401559200	-1.3555786287
$*g_{CP}^{M3-M7}$			
Pt	0.5471300652	3.4637104316	-0.3289034473
Pt	0.1212990879	1.4607968510	1.3385777339
Pt	-0.8881799168	-3.1622454417	-1.2411264750
Pt	0.9921743937	-0.5297598999	2.8846852945
Pt	1.0469500716	-1.5217950564	-1.7685094955
Pt	-1.6079191381	2.0025196001	-0.4815686427
Pt	2.1273154482	-0.2249425997	0.5360073641
Pt	-1.5367709258	-0.3417082709	2.0678859990
Pt	0.1126157194	-2.0209631752	0.8585984925
Pt	3.0986978958	0.0750174774	-1.8450016371
Pt	-1.3417096033	-0.6305397247	-0.9409085454
Pt	-3.3747640677	0.2832901654	0.3543479616
Pt	0.7871599692	1.1466186432	-1.4340866038

PBE/MDF/cc-pwCVDZ-PP

$^1g_{gs}$				$^3g_{gs}$			
Pt	-1.897824	0.601193	2.450756	Pt	-1.904037	0.494082	2.497070
Pt	-1.193605	-1.837019	1.351010	Pt	-1.161047	-1.769725	1.299904
Pt	2.218729	-1.577777	-2.215523	Pt	2.258556	-1.526972	-2.203324
Pt	1.005665	-2.293826	2.668533	Pt	1.010746	-2.245707	2.642381
Pt	2.350025	0.459979	-0.561459	Pt	2.361624	0.437082	-0.479647
Pt	-2.649266	-0.201978	0.053576	Pt	-2.649043	-0.145823	0.038109
Pt	0.511680	0.002936	1.551773	Pt	0.522732	0.067796	1.534397
Pt	-0.081902	-2.194732	-0.923659	Pt	-0.136199	-2.347594	-0.969914
Pt	2.072654	-2.043421	0.367406	Pt	2.048638	-2.094451	0.326627
Pt	1.515706	2.328283	0.959008	Pt	1.526015	2.390794	0.925301
Pt	0.176562	0.151581	-1.790698	Pt	0.161942	0.083114	-1.700819
Pt	-2.053638	-1.117703	-2.243603	Pt	-2.062485	-1.132431	-2.231687
Pt	-0.818228	1.565000	0.093485	Pt	-0.820885	1.632352	0.082209
$^5g_{gs}$				$^7g_{gs}$			
Pt	1.384095	1.044648	-1.631844	Pt	1.337898	1.030213	-1.640239
Pt	2.223281	0.869173	2.014897	Pt	2.185354	0.902447	2.120205
Pt	-0.822501	1.649286	-2.792852	Pt	-0.842080	1.642852	-2.847726
Pt	3.315814	0.163733	-0.214782	Pt	3.229389	0.175014	-0.166021
Pt	-0.668193	-0.754516	-2.006060	Pt	-0.690058	-0.777337	-2.070344
Pt	1.578491	-1.646351	-0.684329	Pt	1.530840	-1.644377	-0.701327
Pt	-1.798281	-1.511650	0.389830	Pt	-1.767701	-1.513747	0.349348
Pt	0.238252	1.582683	0.550112	Pt	0.248195	1.590502	0.580854
Pt	-0.583742	0.981299	2.907501	Pt	-0.488556	1.008047	2.970977
Pt	0.413210	-0.847454	1.405512	Pt	0.423371	-0.834764	1.432380
Pt	-1.991746	1.179407	-0.557972	Pt	-1.961078	1.160672	-0.589258
Pt	-0.478708	-3.118507	-1.113639	Pt	-0.495439	-3.149374	-1.164235
Pt	-2.809973	0.408248	1.733625	Pt	-2.710136	0.409850	1.725384

${}^9g_{gs}$				${}^1g_{lm}$			
Pt	0.548097	3.362278	0.221948	Pt	0.132918	-1.238640	1.247911
Pt	-0.021184	1.089827	1.392712	Pt	-2.095076	-2.358885	0.074183
Pt	-1.066325	-2.946701	-0.483667	Pt	-0.392872	0.715788	2.981043
Pt	1.621752	-0.240643	2.832017	Pt	0.164003	-2.060611	-1.125424
Pt	0.868007	-1.546489	-1.477356	Pt	1.434709	0.973593	1.043067
Pt	-1.603753	2.093940	-0.360724	Pt	2.724011	-1.250197	1.191959
Pt	2.365521	-0.243862	0.393714	Pt	-0.584364	0.336976	-1.536504
Pt	-1.756149	-0.826895	1.074808	Pt	-1.986687	0.144608	0.945863
Pt	0.512115	-1.991716	1.325566	Pt	-3.015522	-0.410160	-1.351914
Pt	2.853423	-0.033736	-2.108566	Pt	2.578572	-1.253593	-1.331518
Pt	-1.511670	-0.422564	-1.436306	Pt	-0.637923	2.354097	0.885328
Pt	-3.596519	0.490380	-0.152938	Pt	1.801716	1.168272	-1.456423
Pt	0.786686	1.216181	-1.221208	Pt	-0.123485	2.878751	-1.567571
${}^3g_{lm}$				${}^5g_{lm-1}$			
Pt	0.141243	-1.425064	1.370430	Pt	3.085150	-1.091447	0.686179
Pt	-2.052745	-2.310396	0.098862	Pt	0.736688	-0.336460	1.895236
Pt	-0.432929	0.702353	2.944600	Pt	-3.036143	1.018535	-0.676136
Pt	0.209613	-2.035624	-1.097376	Pt	-0.714811	-2.479857	2.073891
Pt	1.330573	0.886143	0.987869	Pt	-1.359671	-0.956544	-1.437844
Pt	2.723419	-1.256303	1.181699	Pt	2.092473	1.314488	0.518384
Pt	-0.610539	0.349091	-1.465740	Pt	0.601152	-1.938129	-0.086978
Pt	-1.913653	0.241538	0.840028	Pt	-1.201664	1.257098	1.332079
Pt	-3.053981	-0.444708	-1.367295	Pt	-2.395919	-0.960867	0.907301
Pt	2.628337	-1.236671	-1.365786	Pt	0.149409	0.068186	-3.274553
Pt	-0.602312	2.471358	0.927616	Pt	-0.304188	1.282876	-1.009608
Pt	1.785092	1.166606	-1.491518	Pt	0.381360	3.190638	0.623828
Pt	-0.152120	2.891677	-1.563387	Pt	1.966163	-0.368517	-1.551780

${}^7g_{lm-1}$				${}^9g_{lm}$			
Pt	3.354539	-1.072283	0.049943	Pt	2.092216	0.302027	1.386784
Pt	1.264192	-0.228052	1.409148	Pt	1.492350	-2.498646	-0.536323
Pt	-3.126174	1.259723	-0.058121	Pt	0.034895	0.749824	2.993346
Pt	-0.248429	-1.881788	2.627947	Pt	3.400922	-0.726264	-0.569153
Pt	-2.069836	-0.634918	-1.416459	Pt	-0.005153	1.973971	0.716565
Pt	2.576320	1.377061	-0.058005	Pt	1.766744	1.122865	-1.221899
Pt	-0.293593	-2.063244	0.089651	Pt	-1.839369	1.085921	-1.253009
Pt	-0.613417	1.548257	1.210276	Pt	-0.009074	-1.210344	1.181916
Pt	-2.072865	-0.509293	1.462290	Pt	-1.446860	-2.570510	-0.544946
Pt	-0.243790	-2.104137	-2.454629	Pt	-0.014027	-0.648971	-1.390125
Pt	-0.610627	1.436931	-1.340702	Pt	-2.057073	0.357891	1.393162
Pt	0.816740	3.222036	-0.139187	Pt	-0.051390	2.867433	-1.689750
Pt	1.266941	-0.350293	-1.382152	Pt	-3.364181	-0.805197	-0.466568
${}^5g_{lm-2}$				${}^7g_{lm-2}$			
Pt	1.317138	1.073918	-1.101502	Pt	0.890949	-0.436620	-1.349160
Pt	1.753745	2.557698	0.971096	Pt	0.918830	3.210600	1.369632
Pt	-0.682470	2.276109	-2.218454	Pt	0.415897	2.160545	-0.948791
Pt	2.544825	-0.788545	0.170510	Pt	2.669311	-1.445768	0.305552
Pt	0.580357	-1.014803	-2.399970	Pt	-0.898819	0.766370	-2.765417
Pt	0.293409	-2.003158	-0.047347	Pt	1.186033	-2.979295	-1.224590
Pt	-0.652781	0.376750	0.465659	Pt	2.047338	0.984449	0.850918
Pt	-0.659982	2.957724	0.241627	Pt	-2.187788	1.919595	-0.708557
Pt	1.280883	0.295454	2.107088	Pt	-0.818865	1.301557	1.447828
Pt	0.233649	-2.017215	2.538686	Pt	0.438543	-1.057905	1.496506
Pt	-1.707502	-0.049395	-1.802804	Pt	-1.676710	-0.592759	-0.635540
Pt	-2.204229	-2.297838	-0.649704	Pt	-0.876100	-2.851478	0.271790
Pt	-2.097041	-1.366698	1.725116	Pt	-2.108620	-0.979292	1.889829

Apéndice D

Tablas e imágenes suplementarias

Tabla D.1: Energías relativas en kcal/mol para los mínimos globales y locales encontrados así como sus respectivos cálculos de punto simple en distintas multiplicidades al nivel PBE/SD. La notación indica la multiplicidad en la que se realizó la optimización como superíndice. Todas las energías están referidas a la geometría ${}^7g_{gs}$ en quintuplete.

Geometry	M1	M3	M5	M7	M9	M1r
${}^1g''_{gs}$	3.86	4.90	9.17	16.33	24.82	3.86
3g_c	22.15	22.04	22.28	28.28	35.87	26.20
${}^5g'''_{gs}$	9.51	6.98	7.91	14.47	24.30	9.51
${}^7g''_{gs}$	13.35	11.65	11.12	12.06	18.66	17.96
${}^9g''_{gs}$	6.69	5.90	4.32	7.07	9.68	13.09
${}^3g''_{gs}$	2.39	2.37	6.88	14.98	22.52	7.23
${}^7g_{gs}$	1.19	0.04	0.00	0.89	8.62	9.05
${}^5g_{gs}$	0.94	0.83	0.09	1.71	8.69	7.81
${}^1g'_{gs}$	1.33	2.01	7.53	14.99	23.85	3.75
${}^3g_{gs}$	1.69	1.71	7.87	15.49	24.37	4.70
${}^5g''_{gs}$	2.90	3.47	5.94	12.62	21.68	5.59
${}^9g''_{gs}$	12.36	11.16	11.92	10.59	9.18	19.48
${}^1g_{gs}$	3.60	2.35	7.95	15.31	24.39	3.58

Tabla D.2: Valores de S^2 después de la eliminación de la primer componente de contaminación de espín para los mínimos encontrados al nivel de teoría PBE/SD. La notación indica la multiplicidad en la que se realizó la optimización como superíndice.

Geometry	M1	M3	M5	M7	M9
¹ g''_{gs}	0.0000	2.0005	6.0003	12.0002	20.0002
³ g_c	2.5996	2.0963	6.0042	12.0006	20.0001
⁵ g'''_{gs}	0.0000	2.0631	6.0007	12.0002	20.0002
⁷ g''_{gs}	2.8598	2.1643	6.0007	12.0003	20.0002
⁹ g''_{gs}	4.4505	2.1988	6.0003	12.0002	20.0001
³ g''_{gs}	1.0251	2.0009	6.0003	12.0003	20.0001
⁷ g_{gs}	6.6735	3.1282	6.0107	12.0001	20.0001
⁵ g_{gs}	6.1399	2.6010	6.0001	12.0001	20.0001
¹ g'_{gs}	0.3682	2.0003	6.0001	12.0002	20.0001
³ g_{gs}	0.2423	2.0005	6.0002	12.0001	20.0001
⁵ g''_{gs}	1.4641	2.0035	6.0002	12.0002	20.0001
⁹ g''_{gs}	9.9201	6.5330	6.2970	12.0004	20.0001
¹ g_{gs}	0.0000	2.0003	6.0002	12.0002	20.0001

Tabla D.3: Valores de S^2 después de la eliminación de la primer componente de contaminación de espín para los puntos de cruce de mínima energía al nivel de teoría PBE/SBK-JC. La notación indica las superficies que se cruzan como superíndice.

Geometry	M3	M5	M7	M9
g_{CP}^{M1-M3}	2.0004	6.0003	12.0002	20.0001
g_{CP}^{M3-M5}	2.5233	6.0040	12.0001	20.0001
g_{CP}^{M5-M7}	2.3476	6.0049	12.0001	20.0001
g_{CP}^{M1-M5}	2.0049	6.0002	12.0002	20.0001
g_{CP}^{M3-M7}	2.5032	6.0067	12.0001	20.0001

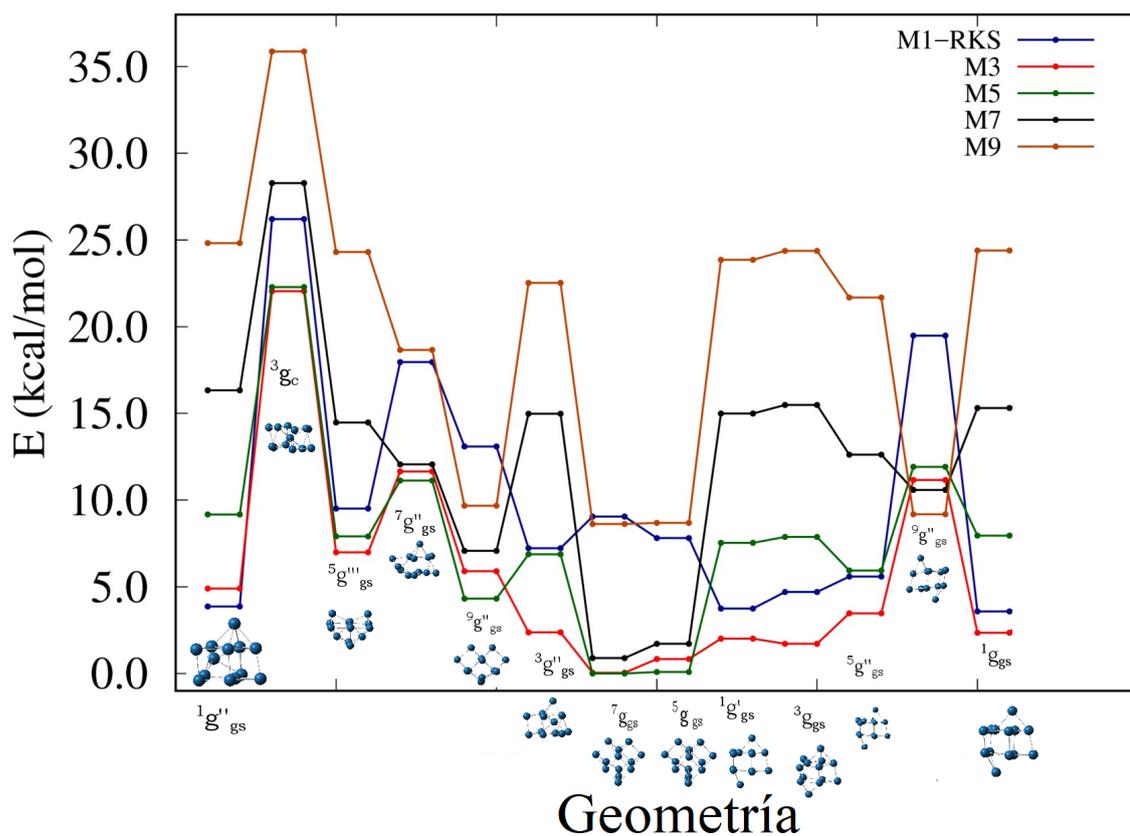


Figura D.1: Energías relativas para los mínimos encontrados al nivel PBE/SD. Todos los puntos están referidos a la geometría $7g_{gs}$ en su estado quintuplete. Energías en kcal/mol. La notación indica la multiplicidad en la que se realizó la optimización como superíndice.

Apéndice E

Lista de abreviaturas

- AIMS: *Ab initio multiple spawning*.
- BOMD: Dinámica molecular Born-Oppenheimer.
- CAS: Espacio activo completo.
- DFT: Teoría del funcional de la densidad.
- DKH: Douglas-Krol-Hess.
- GGA: Aproximación de gradiente generalizado.
- HF: Hartree-Fock
- ISC: Cruzamiento intersistemas.
- LDA: Aproximación de densidad local.
- LZ: Landau-Zener.
- MCSCF: Campo autoconsistente multiconfiguracional.
- MECP: Punto de cruce de mínima energía.
- MRCI: Interacción de configuraciones multireferencial.
- NA-TST: Teoría del estado de transición no adiabático.
- PES: Superficie de energía potencial.
- post-HF: Post-Hartree-Fock.

- RKS: Kohn-Sham restringido.
- SCF: Campo autoconsistente.
- SO: Espín-órbita.
- SOC: Acoplamiento espín-órbita.
- SSC: Acoplamiento espín-espín.
- TSH: *Trajectory surface hopping*.
- TST: Teoría del estado de transición.
- UKS: Kohn-Sham no restringido.
- WC: Acoplamiento débil.
- ZORA: Aproximación regular de orden cero.

Bibliografía

- [1] J. Bartolomé, F. Bartolomé, L. M. García, E. Roduner, Y. Akdogan, F. Wilhelm, and A. Rogalev. Magnetization of Pt₁₃ clusters supported in a NaY zeolite: A XANES and XMCD study. *Phys. Rev. B*, 80:014404, Jul 2009.
- [2] X. Liu, M. Bauer, H. Bertagnolli, E. Roduner, J. van Slageren, and F. Phillipp. Structure and magnetization of small monodisperse platinum clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 97:253401, Dec 2006.
- [3] I. L. Huidobro-Meezs and E. Orgaz. Investigation of the Spin Competition in the Al₆ Cluster. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(21):11872–11879, 2017.
- [4] H.M. Duan and Q.Q. Zheng. Symmetry and magnetic properties of transition metal clusters. *Physics Letters A*, 280(5–6):333 – 339, 2001.
- [5] P. Parida, A Kundu, and S. K. Pati. The electronic and magnetic properties of a few transition-metal clusters. *Journal of Cluster Science*, 20(2):355–364, 2009.
- [6] R. Fournier. Trends in energies and geometric structures of neutral and charged aluminum clusters. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3(3):921–929, 2007. PMID: 26627412.
- [7] X. Li, H. Wu, X. Wang, and L. Wang. s–p hybridization and electron shell structures in aluminum clusters: A photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1909–1912, Aug 1998.
- [8] B. K. Rao and P. Jena. Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: A comprehensive analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 111(5):1890–1904, 1999.

- [9] M. Wang, X. Huang, Z. Du, and Y. Li. Structural, electronic, and magnetic properties of a series of aluminum clusters doped with various transition metals. *Chemical Physics Letters*, 480(4–6):258 – 264, 2009.
- [10] B.D. Leskiw and A.W. Castleman Jr. The interplay between the electronic structure and reactivity of aluminum clusters: model systems as building blocks for cluster assembled materials. *Chemical Physics Letters*, 316(1–2):31 – 36, 2000.
- [11] M. D. Deshpande, R. Pandey, M. A. Blanco, and A. Khalkar. Magnetic properties of $Ni_{13-n}Al_n$ clusters with $n = 0 - 13$. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(4):1129–1136, 2010.
- [12] Y. Lu and W. Chen. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries. *Chem. Soc. Rev.*, 41:3594–3623, 2012.
- [13] D. M. Cox and D. J. Trevor. Aluminum clusters: Magnetic properties. *The journal of chemical physics*, 84:4651–4656, 1986.
- [14] D. A. Fedorov, S. Pruitt, K. Keipert, M. S. Gordon, and S . A. Varganov. Ab initio multiple spawning method for intersystem crossing dynamics. *The Journal of Physical chemistry A*, 120:2911–2919, 2016.
- [15] A. O. Lykhin, D. S. Kaliakin, G. E. Depolo, A. A. Kuzubov, and S. A. Varganov. Nonadiabatic transition state theory: Application to intersystem crossings in the active sites of metal-sulfur proteins. *International Journal of Quantum Chemistry*, 116(10):750–761, 2016.
- [16] N. Matsunaga and S. Koseki. Modeling of Spin-Forbidden Reactions. *Reviews in Computational Chemistry*, 20:101–152, 2004.
- [17] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, 1996.
- [18] T. Helgaker. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley and Sons, LTD., 2000.
- [19] T. Tsuneda. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Springer, 2014.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136B(864), 1964.

- [21] E. Engel and R. M. Dreizler. *Density functional theory. An advanced course*. Springer, 2011.
- [22] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2 edition, 2001.
- [23] D. G. Fedorov. Theoretical study of spin-orbit coupling in molecules. 1999.
- [24] D. G. Fedorov and M. S. Gordon. Symmetry in Spin-Orbit Coupling. *Low-Lying Potential Energy Surfaces*, 828:276–297, 2002.
- [25] D. G. Fedorov, S. Koseki, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon. Spin-orbit coupling in molecules: Chemistry beyond the adiabatic approximation. *International Reviews in Physical Chemistry*, 22(3):551–592, 2003.
- [26] N. Gilka, P. R. Taylor, and C. M. Marian. Electron spin-spin coupling from multireference configuration interaction wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 129(4):044102, 2008.
- [27] R. McWeeny and Y. Mizuno. The density matrix in many-electron quantum mechanics II. Separation of space and spin variables; spin coupling problems. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 259(1299):554–577, 1961.
- [28] Marian, C. M. Spin – Orbit Coupling in Molecules. *Reviews in Computational Chemistry*, 17:99–204, 2001.
- [29] M. Douglas and N. Kroll. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. *Ann. Phys*, (82):89–155, 1974.
- [30] M. Reiher and A. Wolf. *Relativistic Quantum Chemistry. The fundamental Theory of molecular science*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA., 2009.
- [31] K. G. Dyall and K. Faegri. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford university press, 2007.
- [32] S. G. Chiodo and N. Russo. Determination of Spin-orbit coupling contributions in the framework of density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 29:912, 2008.

- [33] T. T. Petrenko, T. L. Petrenko, and V. Y. Bratus. The carbon $\langle 100 \rangle$ split interstitial in SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(47):12433, 2002.
- [34] F. Neese. Importance of direct spin spin coupling and spin flip for the zero field splittings of transition metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 128(31):10213–10222, 2006. PMID: 16881651.
- [35] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 2011.
- [36] S. G. Chiodo and M. Leopoldini. MolSOC: A spin-orbit coupling code. *Computer Physics Communications*, 185(2):676–683, 2014.
- [37] F. Jensen. *Introduction to computational Chemistry*. John Wiley and Sons, 2007.
- [38] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, and C. M. Marian. Spin-vibronic mechanism for intersystem crossing. *Chemical Reviews*, 118(15):6975–7025, 2018. PMID: 29558159.
- [39] C. M. Marian. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(2):187–203, 2012.
- [40] S. Mai, P. Marquetand, and L. González. A general method to describe intersystem crossing dynamics in trajectory surface hopping. *International Journal of Quantum Chemistry*, 115(18):1215–1231, 2015.
- [41] F. Symalla, P. Friederich, A. Massé, V. Meded, R. Coehoorn, P. Bobbert, and W. Wenzel. Charge transport by superexchange in molecular host-guest systems. *Phys. Rev. Lett.*, 117:276803, 2016.
- [42] D. R. Yarkony, W. Domcke, and H. Köppel. *Conical intersections: Electronic structure, dynamics and spectroscopy*. World Scientific, 2004.
- [43] D. R. Yarkony. Conical intersections: the new conventional wisdom. *J. Phys. Chem. A*, (105):6277–6293, 2001.
- [44] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum Mechanics Vol. I*, 1977.
- [45] C. Wittig. The Landau-Zener formula. *J. Phys. Chem. B*, (109):8428–8430, 2005.

- [46] H. Nakamura. *Nonadiabatic transition: concepts, basic theories and applications*. World Scientific, 2002.
- [47] J. B. Delos. On the reactions of N_2 with O. *The journal of chemical physics*, 59(5):2365–2369, 1973.
- [48] P. V. Coveney, M. S. Child, and A. Barany. The two-state S matrix for the Landau-Zener potential curve crossing model: predissociation and resonant scattering. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 18(23):4557, 1985.
- [49] J. B. Delos and W. R. Thorson. Studies of the Potential-Curve-Crossing Problem. II. General Theory and a Model for Close Crossings. *Phys. Rev. A*, 6:728–745, Aug 1972.
- [50] B. M. Karnakov and V. P. Krainov. *WKB approximation in atomic Physics*. Springer-Verlag, 2013.
- [51] S. Liu, S. Srinivasan, J. Tao, M. Grady, M. Soroush, and A. Rappe. Modeling spin-forbidden monomer self-initiation reactions in spontaneous free-radical polymerization of acrylates and methacrylates. *The Journal of Physical chemistry A*, 118:9310–9318, 2014.
- [52] W. H. Miller, N. C. Handy, and J. E. Adams. Reaction path hamiltonian for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1):99–112, 1980.
- [53] J. N. Harvey and M. Aschi. Spin-forbidden dehydrogenation of methoxy cation: a statistical view. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:5555–5563, 1999.
- [54] O. Bunău, J. Bartolomé, F. Bartolomé, and L. M. Garcia. Large orbital magnetic moment in Pt_{13} clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(19):196006, 2014.
- [55] E. Roduner, C. Jensen, J. van Slageren, A. R. Rainer, O. Larlus, and M. Hunger. Anomalous diamagnetic susceptibility in 13-atom platinum nanocluster superatoms. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(17):4318–4321.
- [56] X. Liu, H. Dilger, R. A. Eichel, J. Kunstmann, and E. Roduner. A Small Paramagnetic Platinum Cluster in an NaY Zeolite: Characterization and Hydrogen

- Adsorption and Desorption. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(5):2013–2023, 2006. PMID: 16471777.
- [57] M. J. Piotrowski, P. Piquini, and L. F. Da Silva. Density functional theory investigation of *3d*, *4d*, and *5d* 13-atom metal clusters. *Phys. Rev. B*, 81:155446, Apr 2010.
- [58] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [59] T. M. Soini, A. Genest, A. Nikodem, and N. Rösch. Hybrid Density Functionals for Clusters of Late Transition Metals: Assessing Energetic and Structural Properties. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(10):4408–4416, 2014. PMID: 26588138.
- [60] D. Paschoal, B. L. Marcial, J-F. Lopes, W. B. De Almeida, and H. F. Dos Santos. The role of the basis set and the level of quantum mechanical theory in the prediction of the structure and reactivity of cisplatin. *Journal of Computational Chemistry*, 33(29):2292–2302.
- [61] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, and P. G. Jasien. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2):612–630, 1992.
- [62] D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, and H. Stoll. Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements Hf–Pt. *The Journal of Chemical Physics*, 130(16):164108, 2009.
- [63] D. Feller and D. A. Dixon. Density functional theory and the basis set truncation problem with correlation consistent basis sets: Elephant in the room or mouse in the closet? *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(9):2598–2603, 2018. PMID: 29462560.
- [64] M. J. Frisch et al. Gaussian~16 Revision B.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [65] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J.A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis,

and J.A. Montgomer. General atomic and molecular electronic structure systemes. *J. Comput. Chem.*, (14):1347–1363, 1993.

- [66] G. Glowacki et al. *Faraday discussions*, 147:173–188, 2010.
- [67] S. G. Chiodo and N. Russo. DFT spin-orbit coupling between singlet and triplet excited states: A case of psoralen compounds. *Chemical Physics Letters*, 490:90–96, 2010.
- [68] R. C. de Berrêdo and F. E. Jorge. All-electron double zeta basis sets for platinum: Estimating scalar relativistic effects on platinum(II) anticancer drugs. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 961(1):107 – 112, 2010.
- [69] D. Jiang, S. H. Overbury, and S. Dai. Structures and Energetics of Pt Clusters on TiO₂: Interplay between Metal–Metal Bonds and Metal–Oxygen Bonds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(41):21880–21885, 2012.