



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE MOLÉCULAS PEQUEÑAS:
MÉTODOS DE CÚMULOS ACOPLADOS E INTERACCIÓN DE
CONFIGURACIONES PARA CÁLCULOS DE ALTA EXACTITUD
EN SISTEMAS NO COVALENTES**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

M. EN C. HERZAIN ISAAC RIVERA ARRIETA

TUTOR:

DR. CARLOS F. BUNGE MOLINA

Instituto de Física

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL DE 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.

Jurado designado por el comité académico:

Presidente:

Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

Facultad de Química, UNAM

Vocal:

Dr. Alejandro Ramírez Solís

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Vocal:

Dr. Fernando Colmenares Landín

Facultad de Química, UNAM

Vocal:

Dr. Tomás Rocha Rinza

Instituto de Química, UNAM

Secretario:

Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

Facultad de Química, UNAM

*A mis padres Imelda y David, así como a mi hermano Ernesto,
cuyo apoyo y ejemplo ha sido inmensurable... Los quiero mucho.*

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la excelente formación académica que me ha brindado.

Al Dr. Carlos F. Bunge Molina por ser un excelente tutor y más aún, un amigo y ejemplo a seguir no solo en el ámbito académico sino como persona. Sin duda siempre agradeceré a la vida por haberlo conocido.

Al CONACYT por proporcionarme la beca de posgrado número 259568, la cual me ha permitido cursar los estudios para optar por el grado de Doctor en Ciencias.

A los integrantes de mi comité tutorial, Dr. Ilya Kaplan Savitsky y Dr. Fernando Colmenares Landín, quienes siempre me han impulsado a dar lo mejor de mí.

Al Dr. Henry F. Schaefer III por aceptarme en su grupo de trabajo en la Universidad de Georgia, donde no solo realicé una fructífera estancia de investigación, sino que además me permitió conocer gente extraordinaria.

Al Dr. Justin M. Turney por su amabilidad y excelente orientación durante mi estancia en Georgia.

A cada uno de los miembros del jurado por el tiempo y dedicación brindados durante la evaluación de mi Tesis.

Una vez más agradezco a mi madre y hermano no solo por ser un gran ejemplo a seguir, sino más importante aún por acompañarme desde el día en el que nací. A mi padre que aunque ya no se encuentre entre nosotros su recuerdo nunca me ha abandonado.

A todos mis amigos, en especial a quienes pertenecen “al punto” como Arche, Birke, Pato, Pelas, Pelón, George, etc. Y sin olvidar a los de mis tiempos universitarios: Beristain, David (Big Show), Emilio, Luis (Yoda), Javier (Leporino), entre muchos otros.

Parte de este trabajo se realizó como una colaboración entre las siguientes instituciones:

- Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Center for Computational Quantum Chemistry, The University of Georgia, EE.UU.

Los resultados de esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos:

1. XIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Morelia, Michoacán, México, Noviembre de 2014.
2. Concepts of Mathematical Physics in Chemistry, Playa del Carmen, Q. Roo, México, Diciembre de 2014.
3. IX Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP), Grand Forks, ND, EE.UU., Julio de 2016.
4. VIII Taller de Dinámica y Estructura de la Materia (TaDEM), Ciudad de México, México, Junio de 2017.
5. XI Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Múnich, Alemania, Agosto de 2017.

Como producto de ésta investigación, los siguientes trabajos han sido publicados:

“Recent Progress in the Variational Orbital Approach to Atomic and Molecular Electronic Structure”, César X. Almora-Díaz, Herzain I. Rivera-Arrieta, Carlos F. Bunge, *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 72, (2016), 129-176; DOI: 10.1016/bs.aiq.2015.06.005

“Structural Distortions Accompanying Non-Covalent Interactions: Methane-Water, the Simplest C-H Hydrogen Bond”, Herzain I. Rivera-Arrieta, J. M. Turney, H. F. Schaefer III, *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, 3 (2017), 1478-1485; DOI: 10.1021/acs.jctc.6b01008

Resumen

Las interacciones no covalentes se originan de distintas maneras en una gran variedad de situaciones en la naturaleza, involucrando pequeños cambios de energía del orden de unas pocas $kcal\ mol^{-1}$. En este trabajo presento algunas de las generalidades necesarias para realizar cálculos confiables de estructuras electrónicas en sistemas débilmente ligados que se forman a partir de átomos, agregados atómicos o moléculas altamente estables.

Al entrar en interacción dos o más sistemas muy estables, a menudo, el sistema resultante es estable, pero no lo suficiente dentro del modelo de electrones independientes o de campo medio, lo cual se traduce en la necesidad de utilizar los métodos más poderosos de la química cuántica para aproximar la correspondiente ecuación de Schrödinger.

Nuestro objetivo principal es la aplicación de los métodos de cúmulos acoplados (CA) e interacción de configuraciones (IC) a sistemas de interés científico, tecnológico y social. CA e IC tienen la ventaja de proporcionar resultados que en principio son perfectibles, en otras palabras, que pueden obtenerse a través de una secuencia de aproximaciones que convergen a resultados bien definidos dentro de errores razonables.

En la primera parte consideramos iones moleculares y moléculas conformados por al menos un átomo de He. A manera de utilizar los niveles de teoría más altos, esto es, CA e IC completos con grandes bases orbitales comenzamos con el análisis de los iones moleculares HHe^+ , He_2^+ y HHe_2^+ . Estos iones no solo proporcionan la oportunidad de ahondar en el entendimiento cuantitativo de interacciones no covalentes sino que también juegan un papel importante en la química de las atmósferas estelares. Un segundo caso de estudio involucra a las estructuras neutras de $HHeF$ y $HeBeO$, donde los resultados sugieren que la mejor posibilidad de detectar experimentalmente “compuestos” neutros de helio es modificando el entorno químico del $HeBeO$.

Finalmente consideramos el complejo metano-agua, sistema de estudio que nos ha permitido responder si el uso de la aproximación de los monómeros fijos es adecuada para explorar la superficie de energía potencial de un sistema no covalente. Tal estudio, estuvo basado en el uso del análisis del punto focal utilizado en conjunto con las metodologías de cúmulos acoplados. Gracias a nuestros cálculos, no solo fuimos capaces de probar que dicha aproximación es suficientemente adecuada para todo punto fuera de los mínimos, sino que además generamos un nuevo punto de referencia para la energía de interacción de este complejo.

Abstract

Non-covalent interactions arise in different ways in a plethora of situations in nature, and they involve small energy changes of the order of a few $kcal\ mol^{-1}$. In this work I present some of the generalities that are necessary to perform reliable calculations of weakly bound electronic structures formed from highly stable atoms, atomic aggregates or molecules.

When two very stable systems interact, it often happens that the resulting supersystem is stable but not stable enough within the independent electron model, which translates in requiring the most powerful methods of Quantum Chemistry in order to approximate the corresponding Schrödinger equation.

Our main objective is the application of coupled cluster (CC) and configuration interaction (CI) methods to systems of scientific, technological and social interest. CC and CI have the advantage to furnish results which, in principle, can be improved, viz., that are obtained through a sequence of approximations converging to well-defined results to within reasonable margins of error.

In the first part we consider molecules and molecular ions with at least one He atom. In order to use the highest levels of theory, i.e., full CC and full CI with large orbital bases, we considered the molecular ions HHe^+ , He_2^+ and HHe_2^+ . These model systems not only bring the opportunity to get deep into the quantitative understanding of non-covalent interactions but they also play an important role in interstellar chemistry. A second case of study lies on the neutral structures of $HHeF$ and $HeBeO$, where our results suggest that in order to get a positive detection for a stable neutral helium compound, the chemical environment of the $HeBeO$ must be modified.

Finally, we review the interaction between the methane and water molecules. Here we were able to answer how valid the monomer fixed approximation is from the structural and the energetic points of view when a potential energy surface (PES) is scanned. Our calculations were based in the use of the Focal Point Analysis methodology, and the Coupled Cluster approximation. Thanks to our work we could prove that the monomer fixed approximation is good enough for every geometry in the PES other than the minima. Furthermore, we also generate a new Benchmark for the interaction energy of this complex.

Índice general

Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XIII
1. Introducción	1
1.1. Interacciones no covalentes	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Estructura de la tesis	4
2. Generalidades sobre cálculos de estructuras electrónicas	6
2.1. Ecuación de Schrödinger	7
2.2. Ecuación de Dirac	9
2.3. Aproximación de Born-Oppenheimer	11
2.4. Orbitales atómicos	13
2.5. Orbitales moleculares	14
2.6. Bases de orbitales	14
2.7. Modelo de electrones independientes	17
2.8. Orbitales naturales	18
2.9. Interacción de configuraciones	19
2.10. Interacción de configuraciones seleccionado	22
2.11. Cúmulos acoplados	25
2.12. Análisis del punto focal	28
3. Sistemas moleculares con átomos de He	31
3.1. Especies iónicas simples	33
3.1.1. Metodología teórica	33

3.1.2. HHe^+	34
3.1.3. He_2^+	43
3.1.4. HHe_2^+	50
3.2. En busca de sistemas neutros viables	58
3.2.1. Metodología teórica	59
3.2.2. HHeF	60
3.2.3. HeBeO	64
4. Interacción metano-agua	68
4.1. Metodología teórica	69
4.2. Optimización de los monómeros	71
4.3. Superficie de energía potencial del complejo metano-agua	73
4.4. Análisis del punto focal aplicado al mínimo global	81
4.5. Variaciones energéticas asociadas a las distorsiones	88
5. Conclusiones	92
Apéndices	96
A. Sistemas con átomos de He	96
A.1. Longitudes de enlace y vibraciones en los iones HHe^+ y He_2^+	96
A.2. Información adicional para el ion HHe_2^+	99
A.3. Frecuencias vibracionales para HHeF y HeBeO	104
B. Datos complementarios para la interacción $\text{CH}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$	105
B.1. Geometrías y distorsiones (CASD(T)/aug-cc-pVTZ).	105
B.2. Geometría del LBC y tablas adicionales del APF	114
Bibliografía	116

Índice de figuras

2.1. Esquema representativo de las tres aproximaciones usuales en cálculos de estructura electrónica. La imagen muestra claramente como solo en el caso de realizar un cálculo ICC con un Hamiltoniano exacto y un conjunto completo como base, podríamos alcanzar un resultado exacto. Imagen adecuada a partir de la de Chung et al. ⁹⁰	28
3.1. Estructuras cristalinas de los compuestos predichos de He en condiciones de alta presión. De tales estructuras solo el Na ₂ He ha sido sintetizado. . .	31
3.2. Diagramas de los mapeos realizados en la SEP del HHe ₂ ⁺ . En (a) se representa la adición de He al HeH ⁺ (simetrías D_{2h} y C_{2v}), y en (b) se muestra la inclusión de un H al medio del He ₂ ⁺ (simetrías C_{2v}).	54
3.3. SEP para el ión HHe ₂ ⁺ respecto a su disociación en HeH ⁺ y He a nivel ICC/cc-pVQZ, R_1 y R_2 representan cada una de las distancias H–He. . .	55
3.4. Malla evaluada para la SEP del proceso: HHe ₂ ⁺ \longrightarrow He ₂ ⁺ + H.	56
3.5. Representación esquemática para los sistemas HHeF y HeBeO. Los diversos análisis de frecuencias corroboran que ambas estructuras son mínimos dentro de sus respectivas superficies de energía potencial.	58
3.6. Estructuras de los estados de transición del HHeF evaluadas a nivel CASD/aug-cc-pV5Z. Ambas estructuras presentan solo una frecuencia imaginaria. . .	62
3.7. Esquema energético de los procesos de disociación del HHeF. La energía libre de Gibbs a 298 K para ambos procesos, evaluada al nivel de teoría CASD/aug-cc-pV5Z corrobora la metaestabilidad del sistema.	63
3.8. Estructuras optimizadas a nivel de teoría CASD(T)/cc-pVTZ para los dímeros de HeBeO y BeO.	67

4.1. Estructura para seis conformaciones diferentes en la sección analizada de la SEP del complejo metano-agua. El ángulo θ se define como el ángulo de rotación entre el enlace C–H ₁ y el eje internuclear C–O.	74
4.2. Curva para la energía de interacción (D_e) en el complejo metano-agua, a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pVTZ. Toda estructura posee simetría C_s . 75	75
4.3. Representación gráfica para los mínimos global y secundario dentro de la SEP. Ambas estructuras poseen simetría C_s	76
4.4. Curva para la energía de interacción (D_e) en el complejo metano-agua, a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pVQZ. Aunque la tendencia básicamente es la misma que para el conjunto de base aug-cc-pVTZ, en esta gráfica podemos observar como el aumento en la base disminuye el error de superposición de la base de orbitales.	78
4.5. Geometría completamente optimizada al nivel CASDT(C)/LBC para el mínimo global. La estructura es consistente con nuestros cálculos a los niveles de teoría CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$).	81
4.6. Estructuras para el cálculo de ΔD_e en el mínimo global de la SEP. (a) Presenta la geometría totalmente optimizada al LBC, y en (b) se muestra una estructura donde los monómeros mantienen sus valores de equilibrio también evaluados al LBC. El principio para el cálculo de ΔD_e en las estructuras optimizadas a los niveles CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$) fue exactamente el mismo.	88
A.1. Archivo de entrada empleado para generar la SEP del HHe ₂ ⁺ con PSI4. . .	99
A.2. Archivo de entrada empleado para generar la SEP del HHe ₂ ⁺ con CFOUR. 100	100

Índice de tablas

3.1. Resultados de la estabilidad del HHe^+ ($X^1\Sigma^+$) relativa a $\text{H}^+ + \text{He}$. Además de los valores para D_e y el extrapolado del LBC $(D_e)^{\text{LBC}}$, se muestran también los valores corregidos con la energía de punto cero, D_0 . Las energías se reportan en kcal mol^{-1}	35
3.2. Valores del LBC para la energía de disociación del ión HHe^+ ($X^1\Sigma^+$). Las extrapolaciones consideran los resultados para las bases $X = Q, 5, 6$ en el esquema 2.48, y $X = 5, 6$ para 2.49. Solo las energías de interacción $(D_e)^{\text{LBC}}$ se encuentran en kcal mol^{-1} , el resto se expresa en u.a.	36
3.3. Datos estructurales y energéticos previamente publicados para el ión HeH^+ . Las energías se reportan en kcal mol^{-1} , las distancias en Å y las frecuencias en cm^{-1}	37
3.4. Frecuencias para diversos estados vibracionales del HeH^+ evaluadas considerando un régimen no adiabático y a nivel VPT2.	39
3.5. Frecuencias para las transiciones rotacionales en los primeros niveles vibracionales del HeH^+ . A manera comparativa, se muestran también los mejores resultados experimentales disponibles para las mismas. Todos los valores se presentan en cm^{-1}	41
3.6. Estados vibracionales para tres isotopólogos del ión molecular formado por el helio e hidrógeno. Todos los valores involucran el nivel de teoría CAC/cc-pV6Z bajo la aproximación VPT2.	42
3.7. Rotaciones puras de los niveles más bajos del $^3\text{HeH}^+$, $^3\text{HeD}^+$ y $^4\text{HeD}^+$. Los datos se generaron a nivel de teoría CAC/cc-pV6Z bajo la aproximación VPT2.	42

3.8. Cifras para la estabilidad relativa del ión He_2^+ ($X^2\Sigma_u^+$). Los valores de D_e , D_0 y $(D_e)^{\text{LBC}}$ se muestran de manera separada. Todas las cantidades se reportan en kcal mol^{-1}	43
3.9. Valores del LBC para la energía de disociación del ión He_2^+ ($X^2\Sigma_u^+$). Solo las energías de interacción $(D_e)^{\text{LBC}}$ se encuentran en kcal mol^{-1} , el resto se expresa en u.a.	44
3.10. Datos estructurales y energéticos publicados para el ión He_2^+ . Las energías se reportan en kcal mol^{-1} , las distancias en Å y las frecuencias en cm^{-1}	45
3.11. Comparación entre valores para diversas frecuencias de los estados vibracionales del He_2^+ evaluadas a distintos niveles de teoría.	48
3.12. Comparativa entre diversas evaluaciones de los estados vibracionales del isotópologo $^3\text{He}^4\text{He}$	48
3.13. Frecuencias para diversas transiciones rotacionales en el $^3\text{He}^4\text{He}^+$ ($X^2\Sigma_u^+$). Valores en cm^{-1}	49
3.14. Resultados de estabilidad del HHe_2^+ . Los valores se reportan en kcal mol^{-1} . Los cálculos de D_0 se derivan del uso de la EPC producto de la aproximación armónica.	50
3.15. Datos estructurales y energéticos previamente publicados para el HHe_2^+ . Las energías se reportan en kcal mol^{-1} , las distancias en Å y las frecuencias en cm^{-1}	51
3.16. Valores del LBC para la energía de disociación del ión HHe_2^+ ($X^1\Sigma_g^+$). Las energías de interacción $(D_e)^{\text{LBC}}$ se expresan en kcal mol^{-1} y la de los componentes en u.a.	54
3.17. Frecuencias para las transiciones rotacionales puras en dos isotópologos del HHe_2^+ . Valores en cm^{-1}	58
3.18. Datos de estabildades relativas y estructura para el HHeF . Las energías de interacción se reportan en kcal mol^{-1} y las distancias en Å.	61

3.19. Profundidad del pozo de energía en el HHeF respecto a sus estados de transición. Los valores de ΔE implican diferencias en las energías absolutas, y ΔE^{EPC} son los datos corregidos con las EPC. Todos los valores se expresan en $kcal\ mol^{-1}$	64
3.20. Datos de estabilidad relativa y estructura para el HeBeO. Las energías se reportan en $kcal\ mol^{-1}$ y las distancias en Å.	65
4.1. Comparación de los parámetros de equilibrio para el CH ₄ y H ₂ O a los niveles de teoría CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$) y al CASDT(C)/LBC, respecto a cantidades previamente reportadas. Las longitudes de enlace se expresan en Å y los ángulos en grados.	72
4.2. Valores optimizados para las distorsiones y energías de interacción para cuatro estructuras representativas dentro de la SEP (CASD(T)/aug-cc-pVTZ). Las longitudes de enlace se expresan en Å y los ángulos en grados.	77
4.3. Energías de interacción y magnitud de las distorsiones para las geometrías de los puntos “A”, “B”, “C” y el mínimo secundario (CASD(T)/aug-cc-pVQZ). Las longitudes están en Å y los ángulos en grados.	79
4.4. Frecuencias armónicas vibracionales para la geometría del mínimo global del complejo CH ₄ ··· H ₂ O. La Tabla presenta la comparación de tres evaluaciones diferentes para las mismas.	82
4.5. Parámetros de equilibrio optimizados considerando el nivel CASDT(C)/LBC para el mínimo global en la SEP del complejo CH ₄ ··· H ₂ O.	83
4.6. Valores para la D_e para diferentes enfoques teóricos. Esta comparación de D_e es importante pues permite poner en contexto la calidad de nuestros resultados.	84
4.7. Tabla para el análisis de punto focal aplicado a la estructura del mínimo global al LBC. Todos los valores se expresan en $kcal\ mol^{-1}$	85

4.8. Diferencia energética (ΔD_e) entre estructuras totalmente optimizadas y aquellas donde los monómeros se mantienen fijos. Éstos resultados corresponden a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pVTZ. Todas las energías se expresan en $kcal\ mol^{-1}$	89
4.9. Diferencia energética (ΔD_e) entre estructuras totalmente optimizadas y sus análogas manteniendo a sus monómeros fijos. Los resultados se muestran para tres niveles de teoría diferentes. Todas las energías se encuentran en $kcal\ mol^{-1}$	90
A.1. Resultados de estructura y frecuencias vibracionales del HHe^+ . Las longitudes de enlace de se reportan en Å y las frecuencias en cm^{-1}	96
A.2. Distancias de interacción r_e , r_g y frecuencias vibracionales ligadas al He_2^+ con las bases cc-pVXZ. Cada longitud se reporta en Å y las frecuencias en cm^{-1}	97
A.3. Distancias de interacción r_e , r_g y frecuencias vibracionales ligadas al He_2^+ con las bases aug-cc-pVXZ. Cada longitud se reporta en Å y las frecuencias en cm^{-1}	98
A.4. Resultados de estructura, estabilidad relativa y frecuencias vibracionales armónicas del HHe_2^+ . Las energías se reportan en $kcal\ mol^{-1}$, distancias en Å y frecuencias en cm^{-1}	101
A.5. Resultados de estructura, estabilidad relativa y frecuencias vibracionales armónicas del HHe_2^+ . Las energías se reportan en $kcal\ mol^{-1}$, distancias en Å y frecuencias en cm^{-1}	102
A.6. Frecuencias vibracionales anarmónicas ν_i del HHe_2^+ (D_{2h}). Cada valor se encuentra en cm^{-1}	103
A.7. Frecuencias armónicas para los sistemas $HHeF$ y $HeBeO$ (C_{2v}). Los diversos valores demuestran que ambas estructuras son mínimos dentro de la SEP. Todas las cantidades se reportan en cm^{-1}	104

B.1. Parámetros geométricos y magnitud de las distorsiones para las geometrías optimizadas a nivel CASD(T)/aug-cc-pVTZ. Las coordenadas para las estructuras se proporcionan en la Tabla (B.2). Distancias de enlace en Å y ángulos en grados. 105

B.2. Coordenadas cartesianas para las estructuras optimizadas a nivel CASD(T)/aug-cc-pVTZ. 110

B.3. Coordenadas cartesianas para la geometría del mínimo global optimizadas al LBC. Ver Figura 4.5. 114

B.4. Resultados para el análisis de punto focal aplicado sobre la estructura del mínimo global optimizada a nivel CASD(T)/aug-cc-pVTZ. Todos los valores se expresan en $kcal\ mol^{-1}$ 114

B.5. Resultados para el análisis de punto focal aplicado sobre la estructura del mínimo global optimizada a nivel CASD(T)/aug-cc-pVQZ. Todos los valores se expresan en $kcal\ mol^{-1}$ 115

Lista de Acrónimos

ABO	Aproximación de Born-Oppenheimer.
APF	Análisis del Punto Focal.
CAC	Cúmulos Acoplados Completo.
CASD	Cúmulos Acoplados con excitaciones Simples y Dobles.
CASD(T)	Cúmulos Acoplados con excitaciones Simples, Dobles y Triples no iterativas.
CASDT	Cúmulos Acoplados con excitaciones Simples, Dobles y Triples
CASDT(C)	Cúmulos Acoplados con excitaciones Simples, Dobles, Triples y Cuádruples no iterativas.
CASDTC	Cúmulos Acoplados con excitaciones Simples, Dobles, Triples y Cuádruples.
CLOA	Combinación Lineal de Orbitales. Atómicos
D_e	Energía de Interacción.
D_0	Energía de Interacción corregida por la Energía de Punto Cero.
EPC	Energía de Punto Cero.
ESBO	Error de Superposición de la Base de Orbitales.
ET	Estado de Transición.
ETBO	Error de Truncamiento de la Base de Orbitales
FCE	Función de Configuración de Estado
IC	Interacción de Configuraciones.
ICC	Interacción de Configuraciones Completo.
ICS	Interacción de Configuraciones Seleccionado.
ICSD	Interacción de Configuraciones con excitaciones Simples y Dobles.
ICSdT	Interacción de Configuraciones con excitaciones Simples, Dobles y Triples.

Lista de Acrónimos

ICSDTC	Interacción de Configuraciones con excitaciones Simples, Dobles, Triples y Cuádruple
LBC	Límite de Base Completa.
MP2	Teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden.
OA	Orbital Atómico.
OM	Orbital Molecular.
ON	Orbitales Naturales.
OTG	Orbitales Tipo Gaussiano.
OTS	Orbitales Tipo Slater.
SEP	Superficie de Energía Potencial.
TFD	Teoría de los Funcionales de la Densidad.
TP	Teoría de Perturbaciones.
VPT2	Teoría de perturbaciones vibracional a segundo orden.
ZEKE	Espectroscopía de energía cinética cero.

Introducción

Las interacciones no covalentes engloban a aquellas fuerzas que involucran pequeños cambios de energía del orden de unas pocas $kcalmol^{-1}$, como lo son las interacciones dipolo-dipolo, los puentes de hidrógeno, etc. y por otra parte a las interacciones iónicas, donde las energías de interacción tienden a ser de una magnitud considerable. En general, las fuerzas débiles juegan un papel fundamental en innumerables fenómenos en la naturaleza,^{1,2} pues estas son responsables de las múltiples variedades de la materia condensada, y dominan el arreglo u acomodo de los átomos/moléculas en la ciencia de materiales.³ Pero más importante aún, definen la estructura de las biomoléculas. Por lo tanto, las interacciones no covalentes pueden ser entendidas como fuerzas indispensables para la existencia y desarrollo de la vida.

En este capítulo, la discusión está centrada principalmente en las generalidades que engloban el estudio de las interacciones no covalentes. Comenzaremos por dar una visión de las dificultades que conllevan su estudio teórico, para posteriormente plantear los objetivos y sistemas que se afrontan en este trabajo.

1.1. Interacciones no covalentes

A causa de las pequeñas energías involucradas, el estudio de las interacciones no covalentes siempre ha implicado un enorme reto no solo desde el punto de vista experimental, sino también el teórico.^{1,4} Es por tal motivo que la generación de datos de alta exactitud para sistemas no covalentes tiende a ser una tarea demandante en muchos ámbitos.

Desde el punto de vista experimental, las técnicas espectroscópicas disponibles, tales

como las de infrarrojo (IR), Raman y la de energía cinética cero (ZEKE), entre otras,⁴ se encuentran en una etapa lo suficientemente madura como para generar resultados de alta calidad en sistemas débilmente ligados. Sin embargo, la virtud de poseer datos de tanta exactitud en sistemas no covalentes conlleva ciertas exigencias, pues debido a los requisitos inherentes al estudio de los mismos, se hace necesario usar las técnicas más refinadas de la química cuántica para racionalizar y entender los resultados experimentales.

Afortunadamente, tal como ha sido puntualizado por Hobza⁴ y Kaplan,⁵ el continuo trabajo en el desarrollo e implementación de nuevas metodologías permite realizar cálculos cada vez más exactos en sistemas no covalentes. Lo anterior, sin embargo, solo es cierto si el nivel de teoría seleccionado es lo suficientemente adecuado para tratar a cada caso específico. Siguiendo esta corriente de pensamiento es que se ha establecido una línea de trabajo sobre los requerimientos teóricos mínimos necesarios para lograr una buena descripción de los sistemas no covalentes.^{1,2,4-14}

Usualmente conocido como el “estándar dorado”, el método de cúmulos acoplados que incorpora excitaciones simples, dobles y triples a nivel perturbativo [CASD(T)],¹⁵ es generalmente considerado como la panacea para el problema de la correlación electrónica en geometrías de equilibrio. El trabajo pionero de Olsen et al.¹⁶ sobre la molécula de agua, presenta una comparación directa entre el desempeño de diversas metodologías de CA respecto al ICC para una base DZ. En el mencionado artículo, los resultados exhiben como los resultados de CASD(T) son comparables a los correspondientes a los obtenidos con cálculos ICSDTC¹⁷ para la geometría de equilibrio del estado fundamental.¹⁸

Actualmente existe una gran cantidad de literatura^{1,2,4-14} donde se establece que, utilizado en combinación con una base de orbitales adecuada, CASD(T) es capaz de generar excelentes resultados para sistemas no covalentes. Desafortunadamente, la gran

demanda computacional que presentan los métodos altamente correlacionados, como los basados en CA o en interacción de configuraciones (IC), limitan la cantidad de sistemas que pueden ser tratados. Básicamente, es imposible tratar más allá de unas pocas decenas de átomos o electrones bajo las aproximaciones de CA o IC.

Uno de los mayores beneficios del uso de los métodos altamente correlacionados en el estudio de sistemas modelo es su posterior importancia como estándares de referencia. Esto es debido a que sus resultados pueden utilizarse para la comparación, calibración y mejora de métodos con una menor demanda computacional, y por ende, aplicables a sistemas más grandes. Dentro de los métodos susceptibles a mejoras, se deben destacar los basados en la teoría de los funcionales de la densidad (TFD),¹⁹ donde las metodologías convencionales dentro de esta aproximación han demostrado proporcionar una descripción pobre de los sistemas no covalentes. Por lo tanto, para que nuevos funcionales y/o métodos de TFD sean capaces de tratar sistemas no covalentes de manera confiable, es indispensable llevar a cabo una parametrización adecuada de estos basada en resultados fidedignos proporcionados por métodos ab-initio.^{9,19,20}

1.2. Objetivos

Los objetivos principales de este trabajo son los siguientes:

- i. Aplicación y comparación de los métodos de CA e IC en diversos sistemas no covalentes, elucidando sus ventajas y limitaciones.
- ii. Obtener datos confiables de espectros de absorción y de emisión para la identificación del ión molecular HHe_2^+ en el laboratorio, que constituye un primer paso para su búsqueda en el universo y estudiar su posible papel en el enfriamiento del universo primitivo.

Alcanzar estos primeros dos objetivos plantea considerar invariablemente sistemas con pocos electrones, mayormente dadas las limitaciones actuales asociadas a IC. No obstante, a manera de ampliar nuestro panorama a estructuras con un mayor número de electrones, el método del análisis del punto focal basado en la aproximación de CA fue aplicado en el estudio de la interacción del complejo no covalente metano-agua. La inclusión particular de este sistema nos permite plantear un par de objetivos adicionales:

- iii. Concluir cuáles son los requerimientos mínimos para generar patrones de referencia confiables de estructuras electrónicas de sistemas no covalentes.
- iv. Generar resultados que sean un nuevo punto de referencia para futuros estudios de sistemas no covalentes, y que además permitan realizar la parametrización de nuevos métodos de cálculo útiles para el estudio de esta clase de sistemas.

1.3. Estructura de la tesis

Este trabajo está dividido en 5 capítulos donde, este primer capítulo se restringe a dar solo una introducción de nuestro trabajo. En el capítulo 2 exponemos las generalidades propias que implica realizar cálculos de estructuras electrónicas, particularmente con los métodos altamente correlacionados de CA e IC. En la parte final del segundo capítulo planteamos la metodología del análisis del punto focal (APF), mismo que juega un papel central en nuestro trabajo presente y a futuro.

En el capítulo 3 abordamos cálculos comparativos directos entre diversas metodologías de CA e IC aplicadas a sistemas no covalentes simples que presentan átomos de He en su estructura. Nuestro trabajo comienza con la discusión de los sistemas iónicos HHe^+ , He_2^+ y HHe_2^+ , donde el uso de los más altos niveles posibles de teoría fue factible. Estos iones habrían sido los primeros sistemas moleculares del universo.

Dejando atrás a los casos iónicos, pasamos al análisis de los “compuestos” neutros HHeF y HeBeO, de posible importancia tecnológica, mismos que permiten entender mejor el tipo de interacción débil que presenta el átomo de He. En este capítulo, la inclusión tanto de estructuras iónicas como neutras enriquece enormemente nuestro entendimiento sobre las interacciones no covalentes.

A lo largo del capítulo 4 se presentan los resultados de nuestro estudio para la interacción entre la molécula de metano y la de agua. Sistema que no solo nos permite modelar un complejo no covalente, sino además puede entenderse como la interacción hidrofóbica más simple. Partiendo del estudio de su superficie de energía potencial (SEP), y aplicando diversos niveles de teoría dentro de la aproximación de CA estudiamos la conveniencia del uso de la aproximación de los monómeros fijos al analizar esta SEP. Dentro de las metodologías utilizadas, el APF no solo nos permitió conocer el error asociado al uso de monómeros fijos, sino que además permitió generar un nuevo hito para este sistema.

A su vez, la relevancia del estudio de la interacción metano-agua, ha sido y seguirá siendo trascendente en el ámbito tanto de la ciencia básica como aplicada. Como ejemplos, podemos mencionar el modelado de clatratos, estructuras de amplio interés en la industria petrolera,²¹⁻²³ y más importante aún por la relevancia del metano como gas de efecto invernadero.²⁴

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones pertinentes a mi trabajo doctoral. Y finalmente los apéndices presentan datos adicionales sobre nuestros cálculos, mismos que no fueron incluidos directamente en el cuerpo del documento para una mejor lectura de esta tesis.

Generalidades sobre cálculos de estructuras electrónicas

Desde poco después de su nacimiento en las postrimerías del primer cuarto del siglo XX,^{25,26} la mecánica cuántica se mostró como una herramienta útil para describir al mundo submicroscópico. Un par de ejemplos decisivos se dieron a finales de los años 20, el primero en 1928 cuando Hartree obtuvo un valor aproximado de la primera energía de ionización del He neutro²⁷ y luego predijo el espectro de rayos X del Rb^+ con asombrosa exactitud. El segundo se presentó en septiembre de 1929, cuando Egil A. Hylleraas²⁸ presentó un cálculo muy superior al de Hartree, en que la energía de ionización del He teórica se estableció en $198,211 \text{ cm}^{-1}$ ²⁹ contra un valor experimental de $198,298 \text{ cm}^{-1}$.

En 1958, Pekeris³⁰ incluyó correcciones por el movimiento relativo del electrón respecto del núcleo, el efecto del radio finito del núcleo, la relatividad y la flamante electrodinámica cuántica, obteniendo un valor teórico de $198,310.67(1) \text{ cm}^{-1}$ a ser comparado con el mejor, pero menos exacto valor experimental de $198,310.82(15) \text{ cm}^{-1}$ de Herzberg.³¹ La hazaña de Pekeris marcó una nueva época: por primera vez una predicción de una teoría física se ponía por delante de un resultado contemporáneo de la máxima exactitud obtenido experimentalmente. El último valor experimental para ^4He , igual a $198,310.66637(20) \text{ cm}^{-1}$, fue reportado en 2010 por Kandula et al.,³² cifra que está a la espera de la incorporación de nuevos adelantos teóricos, tales como el efecto de la inclusión de orbitales de energías negativas.^{17,33}

Es por esta razón que la relevancia de los cálculos de estructuras electrónicas en átomos y moléculas es cada vez mayor.^{26,34} Indudablemente, lo anterior exige que estos

se vayan haciendo cada vez más confiables. Asimismo, el desarrollo de nuevos métodos y programas de química cuántica³⁵⁻³⁹ aunados a un incremento en la capacidad de cómputo, permiten hoy en día enfrentar muchos problemas químicos desde prácticamente cualquier computadora.

A continuación se presentan ciertas particularidades acerca de las teorías y de los cálculos *ab-initio* de estructura electrónica, enfocándonos en los métodos altamente correlacionados. Los esquemas de cálculo que revisaremos se caracterizan por ser los que permiten obtener la mayor exactitud numérica.⁴⁰ De hecho, al ser utilizados de una manera adecuada, sus resultados pueden encontrarse dentro de la precisión química (1 *kcal mol*⁻¹). Tal calidad en los resultados es fundamental para predecir de manera confiable las propiedades de sistemas con interés, y además permiten una mejor racionalización de resultados experimentales.

2.1. Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo representa la piedra angular de la mecánica cuántica:²⁶

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\vec{r}, t) = \hat{H}\Phi(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

En la ec. 2.1 \vec{r} condensa las coordenadas de todas las partículas que forman parte del sistema, t es el tiempo y \hat{H} es un operador hamiltoniano no especificado.

En el caso de átomos y moléculas libres de perturbaciones externas, ambos poseen propiedades bien definidas que no varían con el tiempo, entonces $\Phi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})f(t)$, $f(t) = \exp(-iEt)$ y $\Psi(\vec{r})$ satisface la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios:^{26,41}

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (2.2)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano asociado a la energía total del sistema E_n .

El progreso y utilidad de la química cuántica ha venido siempre acompañado del desarrollo y aplicación de nuevos y mejores métodos para aproximar las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Para un sistema molecular polielectrónico, en unidades atómicas, \hat{H} se expresa como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (2.3)$$

En la expresión anterior, el primer término del lado derecho corresponde a la energía cinética de los N electrones, el segundo término representa a la interacción culómbica entre los N electrones y M núcleos, y el tercero corresponde al potencial de repulsión interelectrónico entre los electrones. Los últimos dos términos corresponden a las energías cinética y potencial entre los núcleos, respectivamente.

Cada estado electrónico (estacionario) se encuentra descrito por una función de onda Ψ_n , la cual depende de las coordenadas espaciales y de espín de los N electrones y M núcleos del sistema. Para ser una solución aceptable de la ecuación de Schrödinger, esta función debe ser monovaluada, continua, cuadrado integrable y antisimétrica respecto a permutaciones de las coordenadas electrónicas y simétrica o antisimétrica con respecto de permutaciones de núcleos idénticos según el espín de los núcleos involucrados sea entero o medio entero. A diferencia de la idea general sobre la importancia de la consistencia en tamaño, cuya ausencia a veces puede hacerla tan pequeña que no afecte los niveles de energía de manera significativa, la exigencia de antisimetría es esencial.

La ec. 2.2 esconde un principio variacional que es neutro respecto de si los estados estacionarios corresponden a mínimos, máximos o puntos silla.⁴² El teorema variacional

para el estado fundamental se conoce como teorema de Rayleigh-Ritz.⁴³ El teorema más general, válido también para todos los estados excitados, es el teorema de MacDonald.⁴⁴

Sea $\mathbf{A}^{(p)}$ una matriz hermitiana con eigenvalores $a_i^{(p)}$, $i = 1, 2, \dots, p$, arreglados en orden no decreciente, y sea $\mathbf{A}^{(p+1)}$ otra matriz hermitiana obtenida de $\mathbf{A}^{(p)}$ bordeando esta con una columna y una fila adicional. El teorema de MacDonald establece que:

$$a_i^{(p+1)} \leq a_i^{(p)} \leq a_{i+1}^{(p+1)}. \quad (2.4)$$

La ec. 2.4 afirma que dos raíces sucesivas $\mathbf{A}^{(p+1)}$ siempre entrelazan la correspondiente raíz de $\mathbf{A}^{(p)}$. Ello es verdadero para cualquier matriz hermitiana finita correspondiente a cualquier operador \hat{A} independientemente de si este operador es acotado o no.

Dado que además de ser hermitiano, \hat{H} está acotado por debajo, entonces la ec. 2.4 identifica a los E_n como mínimos con respecto a toda variación en cualquier parámetro que la eigenfunción de onda Ψ_n pudiera tener. Esto es, los estados estacionarios tienen energía constante y, además, son o corresponden a mínimos.

2.2. Ecuación de Dirac

El hamiltoniano $\hat{H} = -1/2\nabla^2 - 1/r$ de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno no es invariante respecto a una transformación de Lorentz,⁴⁵ ya que sus coordenadas espaciales y temporales se encuentran como derivadas de distinto orden. Tomando en consideración los requisitos para cumplir con la teoría de la relatividad restringida, Dirac en 1928 formuló una ecuación para el movimiento de un electrón en un campo central $V(r) = -1/r$ que cumple las demandas de la invarianza de Lorentz:^{45,46}

$$-i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = \hat{h}_D\Psi(\vec{r}, t), \quad (2.5)$$

donde \hat{h}_D es el hamiltoniano de Dirac en un campo coulombiano:

$$\hat{h}_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m_0 c^2. \quad (2.6)$$

En la ecuación 2.6, \mathbf{p} se define de manera estándar como el operador de momento lineal ($-i\hbar\nabla$), c es la velocidad de la luz, m_0 la masa en reposo del electrón, finalmente $\boldsymbol{\alpha}$ y β son matrices particulares conocidas como matrices de Pauli. Como la ec. 2.6 no contiene la masa del núcleo, esto significa que esta debe considerarse infinita, ya que de lo contrario se pierde la invarianza de Lorentz al intentar separar la coordenada del centro de masa a la coordenada relativa del electrón al núcleo.

La ecuación de Dirac es un conjunto de cuatro ecuaciones diferenciales acopladas donde cuatro es la menor dimensión posible que satisface los requisitos de la invarianza consistentes con la relatividad. La función de onda $\Phi(r)$ satisface 2.6:

$$\hat{h}_D \Phi_i(\vec{r}) = \mathcal{E}_i \Phi_i(\vec{r}), \quad (2.7)$$

donde $\Phi_i(\vec{r})$ aparece ahora como un vector (espinor) de cuatro componentes que contiene cuatro funciones:

$$\Phi_i(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \phi_{1i}(\vec{r}) \\ \phi_{2i}(\vec{r}) \\ \phi_{3i}(\vec{r}) \\ \phi_{4i}(\vec{r}) \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

En un sistema de N-electrones el hamiltoniano relativista, denominado como de Dirac-Coulomb viene dado por:^{47,48}

$$\hat{H}_{DC} = \hat{H}_D + V_{e-e}, \quad (2.9)$$

donde V_{e-e} es el término de interacción coulombica electrón-electrón y H_D es la suma

de Hamiltonianos de Dirac para una partícula (ec. 2.6):

$$\hat{H}_D = \sum_{i=1}^N \hat{h}_D(i), \quad (2.10)$$

Una vez que aparece la repulsión coulombica entre los electrones, el consiguiente Hamiltoniano 2.9 para más de un electrón requiere de términos adicionales para ser invariante con respecto a transformaciones de Lorentz. El primer término de un desarrollo relativista que permite incorporar la invariancia de Lorentz de manera correcta en la interacción electrón-electrón es el término B_{e-e} de Breit:⁴⁷⁻⁴⁹

$$B_{e-e} = \sum_{i<j} -\frac{1}{2} \left(\frac{\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}} + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \right) \quad (2.11)$$

La adición del término de Breit a la ec. 2.9 resulta en el Hamiltoniano conocido como de Breit-Dirac:

$$\hat{H}_{BD} = \hat{H}_D + V_{e-e} + B_{e-e}. \quad (2.12)$$

A diferencia del Hamiltoniano no-relativista, que está acotado por debajo, tanto el Hamiltoniano 2.9 como el 2.12 no están acotados por debajo. El teorema variacional para operadores hermitianos acotados por debajo no es aplicable. Sin embargo, un corolario del mismo^{47,48} permite identificar los estados estacionarios que son aquellos para los cuales la energía es un mínimo, al igual que el caso no relativista.

2.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

Un problema inherente a la expresión 2.3 es que involucra términos tanto nucleares como electrónicos, lo cual complica aún más la solución de la ecuación de Schrödinger. La manera estándar de simplificar este problema es mediante el uso de la llamada apro-

ximación de Born-Oppenheimer (ABO).^{41,50} La idea central de esta aproximación reside en el hecho de que, al ser inmensamente más pesados que los electrones, el principio clásico de equipartición de la energía sugiere que los núcleos se moverán a una velocidad mucho menor, esto es, se puede considerar que los electrones se mueven en un campo donde los núcleos permanecen fijos. Entonces, es posible aproximar el hamiltoniano de la ec. 2.3 de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + E_{nuc} = \hat{H}_{elec} + E_{nuc}, \quad (2.13)$$

en que las coordenadas nucleares quedan separadas de las coordenadas electrónicas.

En la expresión 2.13, el término de energía cinética de los núcleos ha sido despreciado, y la repulsión entre los mismos se considera como una constante E_{nuc} para núcleos en posiciones fijas.

En la práctica de los cálculos de estructuras electrónicas \hat{H}_{elec} se conoce como el hamiltoniano electrónico, y es el que realmente se utiliza para resolver la desde ahora definida ecuación de Schrödinger electrónica:

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec}, \quad (2.14)$$

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(r_i; R). \quad (2.15)$$

En la ecuación 2.15, $\Psi_{elec}(r_i; R)$ indica que la función de onda electrónica solo depende paramétricamente de las coordenadas nucleares R . Un concepto adicional ampliamente utilizado en química cuántica, que surge de la aproximación de Born-Oppenheimer, es el de la Superficie de Energía Potencial (SEP). La SEP debe ser entendida como la relación

entre la energía de una molécula (o conjunto de estas) y toda configuración geométrica posible de los fragmentos que componen al sistema.³⁴

2.4. Orbitales atómicos

De manera general y directa podemos definir a toda función de onda ψ_n de un solo electrón como un orbital atómico (OA), término introducido por Mulliken.⁵¹ Aunque históricamente los términos de OA y función de onda se han utilizado de manera indistinta, solo en el caso de sistemas monoeléctricos ambos términos son equivalentes.

Considerando sistemas polielectrónicos, los OA no pueden ser asociados directamente como funciones de onda para los mismos, pero a pesar de ello juegan un papel primordial en la construcción de las Ψ_n . Debido a que el único sistema de interés químico cuya ecuación de Schrödinger posee solución exacta es el hidrógeno, los OA de todo átomo polielectrónico deben aproximarse por medio de combinaciones lineales de otras funciones denominadas como primitivas P_j . La ec.2.16 ilustra la construcción de los OA, χ_i :

$$\chi_i = \sum_j P_j a_{ij}, \quad (2.16)$$

donde los a_{ij} representan coeficientes de expansión, y aunque las funciones P_j pueden adoptar diversas formas presentan una estructura general:

$$P_j = R_{nl}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \phi). \quad (2.17)$$

La parte radial de la ec. 2.17 usualmente es la que tiende a modificarse de acuerdo al tipo de función que uno desee emplear dentro de una gama de funciones con características específicas. La elección de $R_{nl}(r)$ engloba diversos criterios y da origen a diferentes tipos de OA denominados funciones de base, mismas que serán abordadas en la sección 2.6.

2.5. Orbitales moleculares

La idea de deslocalización electrónica, propia de la química cuántica, se extiende a los sistemas moleculares. En este sentido, los electrones ocuparán ahora orbitales moleculares (OM)⁵⁰⁻⁵² pertenecientes a la molécula como un todo, y la Ψ_n molecular se escribe como un producto antisimetrizado de OM:

$$\Psi_n = \mathcal{A}\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_n(n) = \mathcal{A}\prod_i\phi_i \quad (2.18)$$

donde cada $\phi_i(j)$ representa a un OM ocupado por el electrón j y \mathcal{A} designa al antisimetrizador, que es un operador hermitiano e idempotente que es la suma sobre todas las permutaciones de los N electrones con los signos correspondientes.

Los OM se construyen mediante una combinación lineal de OA (CLOA), la cuál tiene la forma:

$$\phi_i = \sum_j \chi_j a_{ij} \quad (2.19)$$

donde χ_i son OA y a_{ij} es el coeficiente que pondera la contribución tales orbitales. Ya en 1929, John Lennard-Jones⁵³ había propuesto aproximar los OM como CLOA.

2.6. Bases de orbitales

Examinemos la forma general de las Ψ_n que son solución a la ec. 2.2 del átomo de hidrógeno:²⁵

$$\Psi_{n,\ell,\phi} = N_{n,\ell} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\ell L_{n-1}^{2\ell+1}(\rho) Y_{\ell,m}(\theta, \phi), \quad (2.20)$$

donde $N_{n,\ell}$ es un factor de normalización, $\rho = 2Zr/na_0$, $L_{n-1}^{2\ell+1}(\rho)$ son los polinomios asociados de Laguerre y $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ es un armónico esférico. Al ser solución de un sistema monoeléctrico, toda función de la forma 2.20 es un OA.^{26,50-52} El conjunto de las fun-

ciones en la ec. 2.20 es un ejemplo de funciones primitivas de un solo electrón (ec. 2.17) que sirven como bloques constructores de funciones de onda polielectrónicas.

El uso de los orbitales expuestos en la ec. 2.20 para construir Ψ_n polielectrónicas, no es recomendado debido a las deficiencias prácticas que conlleva su manipulación;^{50,54} pues estos no forman un conjunto completo y además presentan una convergencia pobre. Por tal motivo existen diversos conjuntos de funciones monoeléctricas para tratar sistemas polielectrónicos. A continuación presentamos un par de ejemplos mismos cuya estructura general sigue la ec. 2.17. El primer caso es el de los orbitales tipo Slater (OTS), cuya parte radial R_n presenta la forma:

$$R_n = N_n r^{(n-1)} e^{(-\xi r)}, \quad (2.21)$$

donde N_n es un factor de normalización, n es el número cuántico principal y ξ es conocido como el exponente orbital, un parámetro no lineal a ser optimizado a manera que se minimice la energía del estado Ψ_n . A diferencia de las funciones hidrogenoides, los OTS pueden formar conjuntos completos, y aunque no poseen nodos radiales, consiguen representar la densidad electrónica en las regiones cercanas al núcleo de manera adecuada. El problema asociado al uso de los OTS recae en que el cálculo de las integrales de dos electrones es extremadamente demandante, y es por esta razón que el empleo de estos orbitales es una práctica poco común.

Actualmente las funciones más utilizadas en la construcción de OA y OM son los orbitales tipo Gaussiano (OTG). Aunque se puede distinguir entre los OTG cartesianos y esféricos, a continuación se muestra la forma de los segundos:⁵⁰

$$R_n = N_n r^{(n-1)} e^{(-\xi r^2)}. \quad (2.22)$$

De la misma manera que los OTS, los OTG no poseen nodos radiales y aunque su des-

cripción en regiones cercanas al núcleo no es muy buena estos poseen una característica excepcional. La evaluación de las integrales moleculares entre OTG es extremadamente eficiente y es por esta razón que los diversos conjuntos de base habitualmente utilizados en cálculos de estructura electrónica emplean este tipo de orbitales.

Actualmente denominamos “bases de orbitales” a ciertos conjuntos de bases que se encuentran optimizados para describir a los OA en los átomos polielectrónicos, y que también son útiles para la posterior construcción de OM. Una de las propiedades de mayor interés de las bases de orbitales es su tamaño, esto es, cuantos OA se utilizan para la descripción de una base dada. Por ejemplo, para los átomos Be – Ne y los conjuntos cc-pVnZ de Dunning⁵⁵

1. Una base mínima considera 2 orbitales s y un orbital p ($2s\ 1p$) por átomo.
2. En una base doble zeta (DZ) la base por átomo es ($3s\ 2p\ 1d$).
3. Si el número de OA viene dado por ($4s\ 3p\ 2d\ 1f$) el conjunto será triple (TZ).
4. El caso es análogo para las bases cuádruple (QZ), quintuple ($5Z$), séxtuple zeta ($6Z$): ($5s\ 4p\ 3d\ 2f\ 1g$), ($6s\ 5p\ 4d\ 3f\ 2g\ 1h$) y ($7s\ 6p\ 5d\ 4f\ 3g\ 2h\ 1i$), respectivamente.

Son dos los tipos de bases de orbitales mayormente utilizados en cálculos de estructuras electrónicas, ambas basadas en el uso de OTG. Las denominadas bases de Pople⁵⁶⁻⁵⁹ que no están pensadas para extrapolar al límite de base completa (LBC), y las bases consistentemente correlacionadas de Dunning^{55,60} con las cuales si es posible realizar extrapolaciones del LBC. En este trabajo, solo se consideran las bases de Dunning.

2.7. Modelo de electrones independientes

El primer método general para aproximar las soluciones de la ecuación de Schrödinger fué inventado por Douglas Hartree,⁶¹ quien introdujo un potencial auto-consistente, o campo medio, donde se movían los electrones sin tomar en cuenta la antisimetría de Ψ_n . Las órbitas de Niels Bohr fueron reemplazadas por funciones de un electrón (orbitales),⁵¹ mismos que junto a la definición de potencial auto-consistente, permiten encontrar eigenfunciones y eigenvalores que aproximan Ψ_n y E_n de la ec. 2.2, respectivamente.

En el año de 1929 John Slater inventó los espínorbitales,⁶² agregando una nueva dimensión formal a las tres dimensiones espaciales de los orbitales. Estas funciones de onda determinantes, o determinantes de Slater, proporcionaron el ingrediente teórico necesario para una teoría no-relativista satisfactoria de la estructura electrónica de átomos y moléculas. A finales de 1929 Slater⁶³ sugirió cómo el uso de un principio variacional era suficiente para deducir los campos auto-consistentes de Hartree. Pocos días más tarde, Vladimir Fock⁶⁴ publicó la deducción explícita de la hoy se conoce como la ecuación de Hartree-Fock (HF). En notación moderna la ecuación de Hartree-Fock se escribe:

$$\mathcal{F}(\phi_j)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, P, \quad (2.23)$$

donde los ϕ_i son ya sea los orbitales de Hartree-Fock, en caso de provenir de una función de configuración de estado (FCE) o los espínorbitales de Hartree-Fock, en el caso de originarse a partir de un único determinante de Slater sin restricciones de simetría.

La energía de Hartree-Fock, E_{HF} viene dada por:

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | H | \Psi_{\text{HF}} \rangle, \quad (2.24)$$

donde, Ψ_{HF} representa una configuración normalizada y construida con los orbitales ϕ_i

de la ecuación 2.23 y con la simetría adecuada. En moléculas, en general, los orbitales son funciones analíticas y por lo tanto E_{HF} representa una energía límite para el caso de una base infinita de orbitales. Por ejemplo, cuando se utiliza una base cc-pVXZ, la energía autoconsistente $E_{\text{AC}}(\text{cc-pVXZ})$ que se obtiene de resolver la ecuación 2.23 está por encima de E_{HF} , que puede expresarse como:

$$E_{\text{HF}} = \lim_{X \rightarrow \infty} E_{\text{AC}}^{\text{cc-pVXZ}} \quad (2.25)$$

Para una configuración de capas cerradas y con simetría de momento angular,⁶⁵ $P = N/2$ y el operador de Fock \mathcal{F} viene dado por:

$$\mathcal{F} = \sum_{i=1}^{N/2} 2 \cdot J_i - K_i, \quad (2.26)$$

donde $J_i(1)$ es el operador de Coulomb:

$$J_i(1) = \int \phi_i^*(2) r_{12}^{-1} \phi_i(2) dx_2 dy_2 dz_2, \quad (2.27)$$

y la integral es sobre las coordenadas del electrón 2. $K_i(1)$ es conocido como el operador de intercambio, que se define por su acción sobre un orbital $\phi_j(1)$:

$$K_i(1)\phi_j(1) = \int \phi_i^*(2) r_{12}^{-1} \phi_j(2) dx_2 dy_2 dz_2, \quad (2.28)$$

integrando nuevamente sobre las coordenadas del electrón 2.

2.8. Orbitales naturales

Los orbitales naturales (ON), $\bar{\chi}_i$, constituyen una base de orbitales que diagonaliza a la matriz densidad de primer orden:^{17,66}

$$\begin{aligned}\gamma(1, 1') &= N \int \Psi_{elec}^*(1, 2, \dots, N) \Psi_{elec}(1', 2, \dots, N) d(2, 3, \dots, N), \\ \gamma(1, 1') &= \sum n_i \bar{\chi}_i(1) \bar{\chi}_i(1'),\end{aligned}\tag{2.29}$$

donde los términos n_i , corresponden a los eigenvalores de la matriz γ , y son denominados como los números de ocupación, pues estos representan el número promedio de electrones en cada uno de los orbitales.

2.9. Interacción de configuraciones

Uno de los problemas centrales de la química cuántica consiste en el cálculo de la energía de correlación (E_{corr}), definida como la diferencia entre la energía exacta no relativista (E_0) y la energía Hartree-Fock (E_{HF}):⁶⁷

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF},\tag{2.30}$$

entendiendo a E_{HF} como la energía más baja que se puede obtener con el modelo de partículas independientes en su versión restringida a posibles simetrías espaciales y de momentos angulares orbitales y de espín.

El método de IC permite formular la manera más general el problema de la energía de correlación, tanto para estado fundamental como para cualquier estado excitado. En IC, la función de onda electrónica se expresa como una combinación lineal de determinantes de Slater:⁶⁸

$$\Psi_{elec} = c_0 D_0 + \sum_{a,i} c_i^a D_i^a + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} c_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab} + \sum_{\substack{i < j < k \\ a < b < c}} c_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} + \dots,\tag{2.31}$$

donde D_0 es el determinante de referencia y D_i^a , D_{ij}^{ab} , D_{ijk}^{abc} , \dots , son los determinantes

correspondientes a las excitaciones simples, dobles, triples, etc., respectivamente. Cada determinante excitado es aquel en el que los espín-orbitales ocupados i, j, k, \dots , en el determinante D_0 , son sustituidos por espín-orbitales no ocupados a, b, c, \dots , mientras que los coeficientes de expansión $c_{ijk\dots}^{abc\dots}$ son evaluados variacionalmente.

Un cálculo IC completo (ICC) incluye todos los determinantes correspondientes hasta excitaciones de orden n , siendo n el número de electrones en el sistema. Si utilizamos como base un conjunto completo de espín-orbitales, en principio podríamos generar la función de onda exacta del sistema.⁴¹ Sin embargo, la imposibilidad de realizar esto, en la práctica, conlleva el error ΔE_n^{LBC} inherente al truncamiento de la base de orbitales.^{17,69} Dicho error aparece formalmente en la ecuación que relaciona E_n con E_n^{ICC} :

$$E_n = E_n^{ICC} + \Delta E_n^{LBC}, \quad (2.32)$$

donde LBC designa límite de base completa. Recordando que solo estamos lidiando con el problema electrónico, de ahora en adelante el subíndice en Ψ_{elec} no se usará más. Ahora, tomando en cuenta la simetría del sistema, y a manera de simplificar la expansión 2.31 expresamos la función de onda para un cálculo ICC (Ψ^{ICC}) como:^{17,69}

$$\Psi^{ICC} = \sum_{K=1}^{K_x} \sum_{g=1}^{g_K} F_{gK} C_{gK}. \quad (2.33)$$

En la ecuación 2.33, F_{gK} representa una FCE, K_x y g_K son el número de configuraciones K y de elementos degenerados g , respectivamente, y los C_{gK} son los coeficientes variacionales de la expansión IC en términos de las FCE.

Las FCE son eigenfunciones de todos los operadores que conmutan con el hamiltoniano donde, en el caso de sistemas moleculares, estas se construyen como funciones propias de los operadores de momento angular de espín (\hat{S}^2, \hat{S}_z), y en base a las propie-

dades de simetría del grupo puntual de la molécula.

Una manera de generar dichas FCE, es la propuesta por Wigner para grupos puntuales⁷⁰ y por Gray y Willis para momentos angulares,⁷¹ ésta última patronizada por Löwdin.^{72,73} Ambos métodos están basados en el uso de operadores de proyección:

$$F_{gK} = O(\Gamma, \gamma) \sum_{i=1}^g D_{iK} b_i^g = \sum_{i=1}^{n_K} D_{iK} C_i^g, \quad g = 1, 2, \dots, g_K, \quad (2.34)$$

donde $O(\Gamma, \gamma)$ es un operador de proyección idempotente y hermitiano para todos los operadores de simetría apropiados Γ y una representación irreducible γ dada.⁷⁴⁻⁷⁶

Utilizando la expansión 2.33 para representar a la función de onda, la ecuación de Schrödinger puede ser aproximada por la ecuación matricial de eigenvalores siguiente:

$$\mathbf{H}\mathbf{C}_n = E_n^{\text{ICC}} \mathbf{C}_n, \quad (2.35)$$

donde \mathbf{H} es la representación matricial del Hamiltoniano en términos de las FCE construidas a partir de una base de orbitales dada, y E_n^{ICC} es el eigenvalor de la energía correspondiente al eigenvector \mathbf{C}_n .

En la práctica, debido al escalamiento exponencial que presentan los cálculos IC al aumentar el número de electrones y el tamaño de la base usualmente es imposible realizar cálculos ICC. Es por ello que además del error ΔE_n^{ETBO} asociado al uso de una base finita, en el caso particular de IC la energía conlleva un error adicional por el truncamiento del cálculo IC a un nivel dado de excitación ΔE_n^{ICC} . Este truncamiento define además el método particular de IC considerado. Por ejemplo, la incorporación de excitaciones simples y dobles define a ICSD, ahora si se consideran excitaciones simples,

dobles y triples, el método es ICSDT, etc. Por lo tanto, la expresión formal para E_n deviene en:

$$E_n = E_n^{\text{IC}} + \Delta E_n^{\text{ICC}} + \Delta E_n^{\text{LBC}}. \quad (2.36)$$

El cálculo de ΔE_n^{LBC} puede ser abordado de diversas maneras, ya sea mediante el uso de análisis de sensibilidad o por medio de extrapolaciones del LBC. El cálculo de ΔE_n^{ICC} es el ingrediente básico del método IC seleccionado (ICS) con error de truncamiento, mismo que será examinado en la siguiente sección.

Históricamente el método IC ha sido ampliamente criticado frente a otros métodos de primeros principios, entre ellos los basados en teoría de perturbaciones (TP) o de cúmulos acoplados (CA).^{77,78} La mayor crítica se basa en el hecho de que IC truncado a cualquier orden de excitación inferior al ICC carece de la propiedad de consistencia en tamaño.^{79,80} Sin embargo, estudios realizados en la molécula de agua y otros sistemas,^{81,82} demuestran que en cálculos IC donde se incorporan órdenes de excitación hasta séxtuples, la exactitud puede ser tan buena o mejor que la obtenida mediante métodos no variacionales que son consistentes en tamaño.

2.10. Interacción de configuraciones seleccionado

El continuo progreso en nuevas metodologías de IC desarrolladas en el grupo de Física Atómica y Molecular del Dr. Carlos F. Bunge y colaboradores^{17,69,82-84} ha generado un panorama alentador respecto a esta clase de cálculos. A continuación, se describe de manera general el método ICS con error de truncamiento.

Retomando la expansión IC en 2.33, a manera de realizar una selección de configuraciones K en lugar de FCE podemos realizar la suma sobre todos los elementos degenerados g , con lo cuál la función de onda adopta la forma:

$$\Psi^{\text{ICC}} = \sum_{K=1}^{K_x} G_K B_K ; \quad G_K = N_K \sum_{g=1}^{g_K} F_{gK} C_{gK}. \quad (2.37)$$

El principal motivo para realizar dicha manipulación reside en el hecho de que, a diferencia de los coeficientes C_{gK} , los coeficientes B_K para configuraciones altamente excitadas (triples en adelante) pueden ser aproximados a partir de los coeficientes de configuraciones con menor grado de excitación.¹⁷ La primera propuesta para aproximar coeficientes de alto orden de excitación, fue hecha por Oktay Sinanoğlu para las excitaciones cuádruples del Be en términos de los coeficientes de sus excitaciones dobles:⁸⁵

$$c_{ijkl}^{abcd} \approx c_{ij}^{ab} c_{kl}^{cd} + c_{ik}^{ab} c_{jl}^{cd} + c_{il}^{ab} c_{jk}^{cd}. \quad (2.38)$$

El uso de la ec. 2.37 para seleccionar configuraciones está basado a su vez en la aplicación de la fórmula de Brown,⁸⁶ pues esta cuantifica para cada configuración individual K una contribución específica a la energía ΔE_K :

$$\Delta E_K = \frac{(E - H_{KK}) B_K^2}{(1 - B_K^2)}, \quad (2.39)$$

donde B_K es el coeficiente IC asociado a la configuración K . El elemento diagonal H_{KK} puede ser adecuadamente aproximado mediante el valor promedio de cualquier determinante de Slater D_{iK} presente en K :

$$H_{KK} \approx \langle D_{iK} | H | D_{iK} \rangle, \quad (2.40)$$

ya que los valores de $\langle D_{iK} | H | D_{iK} \rangle$, para todo i , difieren entre sí en menos de algunas centésimas de Hartree, en tanto que en la ec. 2.39 el término $(E - H_{KK})$ tiende a ser, por lo menos, del orden de unos cuantos Hartrees para aquellas configuraciones que contribuyen poco a la energía ($1\mu\text{Hartree}$ o menos). Es gracias a esta simplificación que el valor de ΔE_K puede ser rápida y confiablemente evaluado independientemente del

grado de degeneración g_K , o del número de determinantes n_K en la configuración K .

La fórmula de Brown (ec. 2.39) puede ser aplicada al conjunto de configuraciones desconectadas, esto es, aquellas configuraciones n -excitadas que pueden ser escritas como producto de configuraciones de orden menor a n , y se llaman desconectadas pues se pueden desconectar como los productos ilustrados en la ecuación 2.38.

Al resto de configuraciones se les designa como conectadas, mismas que son consecuencia de la existencia de una simetría espacial, es decir, el número de configuraciones conectadas en ausencia de simetría espacial es igual a cero. Es para este segundo caso que los coeficientes B_K no pueden ser adecuadamente predichos como en el caso de configuraciones desconectadas. No obstante, a manera de realizar una selección de estas, su contribución a la energía puede ser aproximada mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta\mathcal{E}_K = (E - H_{KK}) \prod_{i=1}^q n_{K_i}, \quad (2.41)$$

donde los términos n_{K_i} representan a los números de ocupación de los ON hasta una excitación de orden q .

La diferencia entre $\Delta\mathcal{E}_K$ respecto a su análoga en la ec. 2.39 es que pese a poseer unidades de energía, es llamada pseudo-energía pues la expresión 2.41 solo es completamente válida para sistemas de dos electrones. Finalmente, la ecuación que permite evaluar el error de truncamiento ΔE^{ICC} en base a la contribución energética de las configuraciones descartadas producto de la preselección de estas es:

$$\Delta E^{\text{ICC}} = \sum_{K^{\text{descartadas}}} \Delta E_K + \Delta\mathcal{E}_K. \quad (2.42)$$

La manera de controlar la magnitud de los errores de truncamiento es por medio de

umbrales $T(q)$ positivos que estipulan que las energías y pseudo-energías de las ecuaciones 2.39 y 2.41 sean descartadas cuando sean menores a $-T(q)$ para un orden de excitación q dado. Actualmente, la única manera de realizar cálculos ICS es por medio de los programas ATMOL y AUTOCL, desarrollados por Bunge y colaboradores.

2.11. Cúmulos acoplados

Considerando solamente los métodos para cálculos de primeros principios, ciertamente el más ampliamente utilizado para determinar geometrías de equilibrio de estados fundamentales es el de CA. Esta teoría fue introducida en física nuclear por Coester,⁸⁷ posteriormente llevada a estructuras electrónicas por Čížek⁸⁸ y reformulada unos años después en lenguaje de la química cuántica por Čížek y Paldus.⁸⁹ La mayor parte de la literatura cita su alta exactitud y menor demanda computacional como su mayor fortaleza respecto a los métodos de IC. Esto se acentúa aún más en programas bien paralelizados, ya que CA se distingue por ser extremadamente paralelizable.

Dentro de la teoría de CA con una sola referencia, la función de onda electrónica se define de la siguiente manera:^{77,78}

$$\Psi^{\text{CA}} = \exp(\hat{T}) D_0 = \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \right) D_0, \quad (2.43)$$

donde \hat{T} se conoce como el operador de cúmulos:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots, \quad (2.44)$$

a su vez, cada \hat{T}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) es un operador que permite realizar excitaciones simples, dobles, triples, etc. al determinante de referencia D_0 :

$$\begin{aligned}
\hat{T}_1 D_0 &= \sum_{a,i} t_i^a D_i^a \\
\hat{T}_2 D_0 &= \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} t_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab} \\
\hat{T}_3 D_0 &= \sum_{\substack{i < j < k \\ a < b < c}} t_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{2.45}$$

En los operadores de las ecuaciones 2.45 los términos $t_{ijk\dots}^{abc\dots}$ se conocen como las amplitudes de CA. Si en la expansión 2.43 el operador de cúmulos incorpora términos hasta \hat{T}_n , siendo n el número de partículas, la función de onda CA es equivalente a la que surge de un cálculo ICC para una base dada de orbitales. El método particular dentro del esquema de CA estará dado por el truncamiento del operador de cúmulos, de esta manera si $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ tendremos un cálculo de CASD, para $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ se define CASDT, y así sucesivamente.

Una diferencia fundamental en la manera de realizar cálculos en el contexto de CA respecto a IC, es el carácter variacional de este último. Mientras que en IC es relativamente sencillo realizar la minimización del valor promedio del \hat{H}_{elec} respecto a los coeficientes de expansión, un tratamiento análogo de las amplitudes en CA conlleva a un conjunto de ecuaciones no lineales bastante complicadas.⁵⁴ Es por esta razón que en la práctica las energías de CA no son variacionales.

La mayor ventaja de expresar a la función de onda como una exponencial (expansión 2.43) es que esta permite que todo cálculo de CA sea consistente en tamaño. Para entender de manera sencilla esto, recurramos a la expansión para Ψ^{CA} truncada en las excitaciones dobles:

$$\Psi^{\text{CASD}} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2!} + \frac{\hat{T}_2^2}{2!} + \frac{\hat{T}_1^3}{3!} + \frac{\hat{T}_2^3}{3!} + \dots \right) D_0 \quad (2.46)$$

En este punto debe ser claro que, Ψ^{CASD} es consistente en tamaño pues productos del tipo \hat{T}_2^2 permiten incorporar excitaciones cuádruples, séxtuples, etc., como producto de cúmulos desconectados (pares separados). Son estas contribuciones las que permiten a CASD incorporar excitaciones de órdenes superiores a diferencia de los cálculos IC truncados más allá de excitaciones dobles.

La energía de toda metodología de CA, esto es, CASD, CASDT, CASDTQ, etc. se evalúa de acuerdo a la expresión:⁵⁴

$$E_{CA} = \langle D_0 | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) | D_0 \rangle, \quad (2.47)$$

donde D_0 representa al determinante de referencia, usualmente de Hartree-Fock. Debido a que el hamiltoniano es un operador de dos partículas, en la ec. 2.47 no intervienen términos mayores a \hat{T}_2 . Sin embargo, aunque las excitaciones de mayores órdenes no intervienen de una manera directa en la energía, estas la afectan de manera indirecta pues modifican a las amplitudes de \hat{T}_1 y \hat{T}_2 .

Lo más importante de CA es su mejor convergencia con el orden de excitación ya que, en general, las amplitudes $t_{ijk\dots}^{abc\dots}$ convergen más rápidamente que los coeficientes $c_{ijk\dots}^{abc\dots}$.

2.12. Análisis del punto focal

En general, la solución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica no relativista para estados estacionarios no puede ser evaluada de manera exacta. Entonces, a manera de obtener una respuesta lo suficientemente cercana al valor exacto, es necesario incrementar de manera sistemática el nivel de teoría para aproximar funciones de onda y energía de los sistemas analizados.⁹⁰

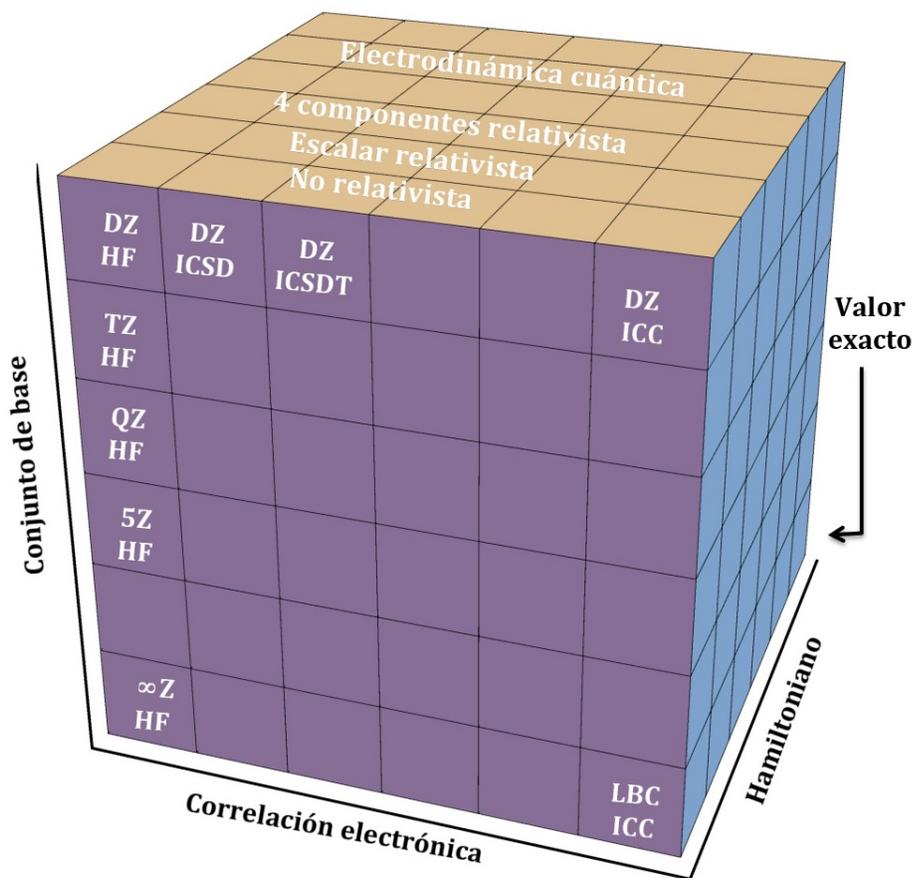


Figura 2.1: Esquema representativo de las tres aproximaciones usuales en cálculos de estructura electrónica. La imagen muestra claramente como solo en el caso de realizar un cálculo ICC con un Hamiltoniano exacto y un conjunto completo como base, podríamos alcanzar un resultado exacto. Imagen adecuada a partir de la de Chung et al.⁹⁰

Básicamente son tres diferentes tipos de aproximación a considerar en el campo de los cálculos de estructuras electrónicas (Figura 2.1), mismos que se listan a continuación:

- Elección de un hamiltoniano electrónico.
- Truncamiento de la base de orbitales a un nivel determinado.
- Tratamiento de la correlación electrónica (aproximación de cálculo considerada).

El análisis del punto focal (APF) es una metodología razonablemente convergente desarrollada por W. D. Allen y colaboradores,⁹¹⁻⁹⁴ donde tanto la correlación electrónica como el LBC se aproximan de manera sistemática. A continuación se enfatizan las generalidades más relevantes de este procedimiento:

- a) Uso de un conjunto de base que permita evaluar el LBC. Debido a su fiabilidad, las bases correlacionadamente consistentes de Dunning usualmente son una buena elección.^{55,60} Por su parte, el LBC puede se aproxima siguiendo los esquemas de Feller y Helgaker para el campo autoconsistente (Hartree-Fock) y la correlación electrónica respectivamente.^{95,96}

$$E_{AC}^{cc-pVXZ} = E_{HF}^{LBC} + ae^{-bX}, \quad (2.48)$$

$$E_{corr}^{cc-pVXZ} = E_{corr}^{LBC} + aX^{-3}, \quad (2.49)$$

donde X indica la cardinalidad del conjunto de base utilizado.

- b) Para simplificar los cálculos más demandantes, el efecto energético de mantener un corión perfectamente definido (Δ_{core}), es estimado una sola vez en el sistema de interés:

$$\Delta_{core} = E_{(Todos\ los\ electrones)} - E_{(Core\ fijo)}. \quad (2.50)$$

La ecuación anterior no es más que la diferencia energética entre un cálculo que considera todos los electrones y uno donde el core se mantiene fijo.

- c) El tratamiento de la correlación electrónica se hace al nivel de teoría más elevado posible en conjunto con una base razonable, siendo imperativo que en este paso se analice el costo beneficio de los cálculos. Usualmente se usa CASD(T) con una base de Dunning cc-pVTZ o mejor.
- d) Adicionar la contibución de altos órdenes de excitación. Por ejemplo, se debe cuantificar y añadir la magnitud de niveles de teoría tales como CASDT⁹⁷ (CA con la incorporación completa de las excitaciones triples), CASDT(C)⁹⁸ (CASDT donde la contribución de las excitaciones cuádruples es solo a nivel perturbativo), etc.

Finalmente, la inclusión de términos auxiliares permiten al APF generar resultados más allá de la exactitud química. Estos son los siguientes:

- e) Consideración de correcciones relativistas (Δ_{rel}).⁹⁹
- f) Cálculo de la corrección diagonal a la aproximación de Born-Oppenheimer (Δ_{CDBO}).¹⁰⁰
Tal término puede ser estimado de la siguiente manera:

$$\Delta_{CDBO} = \langle \Psi_{elec}(\vec{r}_i; R) | \hat{T}_N | \Psi_{elec}(\vec{r}_i; R) \rangle, \quad (2.51)$$

donde $\hat{T}_N = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ es el operador de energía cinética para el movimiento nuclear. La ecuación 2.51 para el cálculo de Δ_{CDBO} puede considerarse como una corrección perturbativa de primer orden a la ABO.

Sistemas moleculares con átomos de He

Hasta hace un par de décadas, el estudio de la química de los gases nobles ya representaba un área de investigación importante pese a encontrarse asociada solo a los elementos de Xe y Kr.¹⁰¹ Pero fué desde la detección experimental del primer compuesto de Ar (HArF)¹⁰² reportada en el año 2000, cuando la predicción y descubrimiento de nuevas moléculas con gases nobles comenzó a aumentar de manera considerable.

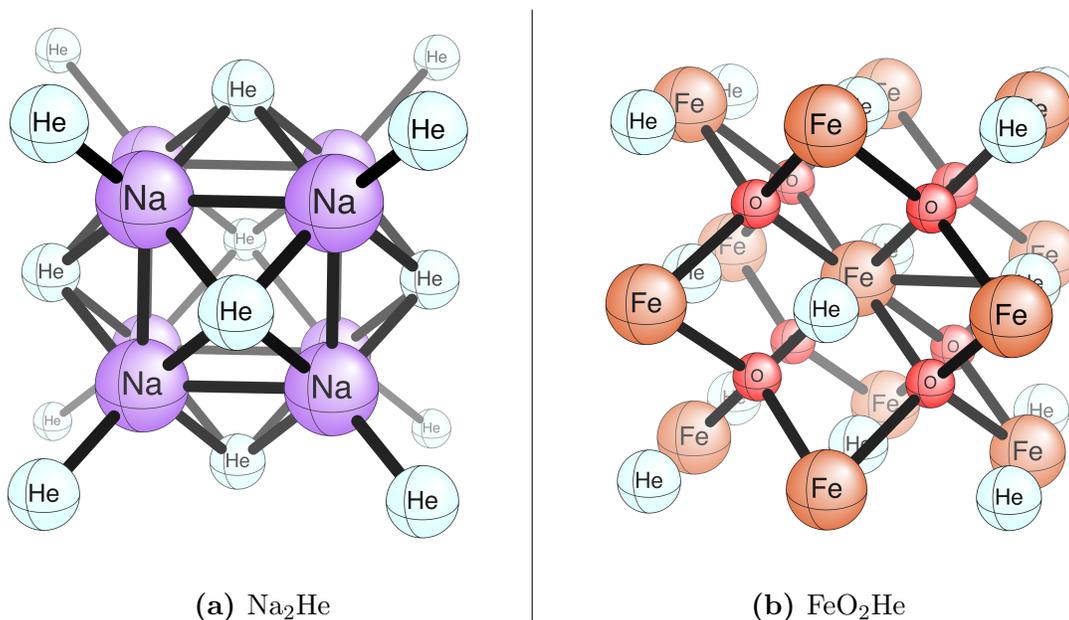


Figura 3.1: Estructuras cristalinas de los compuestos predichos de He en condiciones de alta presión. De tales estructuras solo el Na_2He ha sido sintetizado.

Entre los sistemas con átomos de He se destaca su primer compuesto estable en condiciones de alta presión ($> 113 \text{ GPa}$), reportado en febrero de 2017. Dicho compuesto identificado como Na_2He ¹⁰³ posee una estructura de red tipo fluorita. El descubrimiento del Na_2He alienta la búsqueda de especies estables “viables”¹⁰⁴ en condiciones favorables que permitan guardar helio por tiempos relativamente largos. En diciembre de 2018 Zhang et al.¹⁰⁵ reportaron la predicción de un compuesto estable de He en condiciones

similares a las del manto terrestre: el FeO_2He , que podría ser la explicación de por qué el helio se encuentra almacenado al interior de nuestro planeta. Ambas estructuras se muestran en la Figura 3.1. El descubrimiento de los compuestos anteriormente mencionados pone al Ne como el único elemento inerte hasta ahora.

Experimentalmente, la mayor parte de las especies moleculares estables con átomos de He son iónicas. Al ser el He el segundo elemento más abundante del universo, el estudio de dichas estructuras, principalmente aquellas combinaciones con H, abren un camino para entender mejor los procesos que se llevan a cabo en la química estelar e interestelar.^{101,106-112} De hecho, iones como el HHe^+ y He_2^+ , entre otros,^{108,111,112} han sido asociados a los mecanismos de enfriamiento del universo primitivo, y por ende se piensa jugaron un papel importante durante la formación de las primeras estrellas y galaxias en general. Adicionalmente a su relevancia en la química del espacio, los sistemas iónicos de hidrógeno y helio permiten una excelente comparación de las propiedades obtenidas experimentalmente con las predicciones teóricas.

Uno de los objetivos de este capítulo es comprender las virtudes y deficiencias de los métodos altamente correlacionados cuando se trabaja con sistemas no covalentes. Para ello estudiamos la estructura electrónica de los tres sistemas iónicos simples HHe^+ , He_2^+ y HHe_2^+ . En una segunda instancia, consideramos el caso de sistemas neutros a través de los “compuestos” HHeF y HeBeO . Para ambas estructuras neutras se ha demostrado que estas tienen mínimos en sus respectivas SEP,^{113,114} y en particular permiten ahondar en los límites entre interacciones covalentes y no covalentes.

3.1. Especies iónicas simples

El principal motivo de partir con el estudio de las especies iónicas del He se debe a que para estas existe una buena cantidad de datos disponibles en la literatura. Contar con información tanto experimental como teórica, nos permite realizar una evaluación inmediata de nuestros resultados. Por lo tanto, la importancia de estos cálculos reside en que nos han permitido entender la utilidad y retos que presentan las metodologías de CA e IC al trabajar con interacciones no covalentes.

Pese a que para todos los iones, las energías electrónicas D_e , y su análoga corregida por la energía de punto cero (EPC) D_0 , entre el ión respecto a sus componentes, son probablemente los resultados más relevantes, fueron muchos otros los aspectos estudiados de cada uno de ellos. Las propiedades adicionales consideradas en los iones son las distancias de enlace entre los átomos r_e y r_g ,¹¹⁵ donde r_e es la distancia de equilibrio en el mínimo del pozo de potencial y r_g es la distancia de enlace promedio sobre todos los estados vibracionales del estado electrónico. Las frecuencias armónicas y anarmónicas son otro parámetro reportado, y finalmente sus energías para diversos estados vibracionales y rotacionales.

3.1.1. Metodología teórica

Para el conjunto de los sistemas iónicos HHe^+ , He_2^+ y HHe_2^+ , nuestros cálculos siguen la idea general de aproximar el resultado exacto no relativista, expuesta en la Figura 2.1. En cada caso se realizó una optimización de sus geometrías y cálculos de sus frecuencias (armónicas y anarmónicas) en sus respectivos estados fundamentales, utilizando una secuencia sistemática en el grado de aproximación para evaluar la correlación electrónica, esto es, para IC se realizaron cálculos ICSD, ICSDT e ICSDC, y para CA los respectivos CASD, CASD(T), CASDT y CASDTC.

Aunado al aumento en el nivel de teoría para el tratamiento de la correlación, nuestro análisis también considera la dependencia del tamaño de la base para cada cálculo. Tal discusión es posible gracias al uso de las bases consistentes de Dunning cc-pVXZ y aug-cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5, 6$).^{55,60} Como consecuencia de este conjunto de cálculos, surgen dos series de resultados que permiten la comparación deseada entre IC y CA.

Para esta serie de cálculos, tanto las optimizaciones de geometrías de equilibrio, así como la evaluación de las frecuencias armónicas de los distintos niveles de teoría de IC y CA fueron calculados con los programas CFOUR³⁵ y PSI4,³⁷ utilizados en conjunto con el software MRCC³⁸ para los casos específicos de los métodos de CASDT, CASDT(C) y CASDTC. El uso sincronizado de estos programas es sencillo gracias a interfaces especialmente incorporadas tanto en CFOUR como en PSI4. La evaluación de las correcciones anarmónicas, fue realizada a nivel de la teoría de perturbaciones vibracional a segundo orden (VPT2)¹¹⁶ mediante el uso del programa CFOUR.

El uso indistinto de diversos programas durante nuestra investigación no debe generar ambigüedad ya que las variaciones numéricas entre ellos se encuentran en el rango de $10^{-9}u.a.$ para un método y base específicos. Para el caso particular del HHe_2^+ , con el fin de entender mejor sus mecanismos de formación estudiamos dos de sus superficies de energía potencial a los niveles de teoría ICC/cc-pVQZ y CASD(T)/cc-pVQZ.

3.1.2. HHe^+

Analicemos los resultados correspondientes al HHe^+ ($X^1\Sigma^+$), que se ha considerado como la primera especie molecular en el universo primitivo.^{107,108,111} Tratándose de un sistema con solo dos electrones, la obtención de los valores para ICC y CAC es relativamente trivial más no irrelevante. Además, los resultados de ICC y CAC son exactos para cada base considerada dentro de las aproximación no relativista y de la ABO.

Tabla 3.1: Resultados de la estabilidad del HHe^+ ($X^1\Sigma^+$) relativa a $\text{H}^+ + \text{He}$. Además de los valores para D_e y el extrapolado del LBC $(D_e)^{\text{LBC}}$, se muestran también los valores corregidos con la energía de punto cero, D_0 . Las energías se reportan en kcal mol^{-1} .

$\text{H}^+ + \text{He} \longrightarrow \text{HHe}^+$						
	Base	ICSD	CASD	Base	ICSD	CASD
D_e	cc-pVDZ	-46.025	-46.025	aug-cc-pVDZ	-45.337	-45.337
	cc-pVTZ	-47.033	-47.033	aug-cc-pVTZ	-46.934	-46.934
	cc-pVQZ	-47.109	-47.109	aug-cc-pVQZ	-47.066	-47.066
	cc-pV5Z	-47.092	-47.092	aug-cc-pV5Z	-47.075	-47.075
	cc-pV6Z	-47.077	-47.077	aug-cc-pV6Z	-47.069	-47.069
$(D_e)^{\text{LBC}}$	cc-pVXZ	-47.058 [†]	–	aug-cc-pVXZ	-47.060 [†]	–
D_0	cc-pVDZ	-41.491	-41.490	aug-cc-pVDZ	-40.943	-40.943
	cc-pVTZ	-42.539	-42.539	aug-cc-pVTZ	-42.449	-42.449
	cc-pVQZ	-42.604	-42.604	aug-cc-pVQZ	-42.566	-42.565
	cc-pV5Z	-42.589	-42.589	aug-cc-pV5Z	-42.574	-42.574
	cc-pV6Z	-42.474 [‡]	-42.575	aug-cc-pV6Z	-42.465 [‡]	-42.566

[†] Las extrapolaciones se realizaron sustituyendo los valores obtenidos para las bases $X = Q, 5, 6$ en el esquema 2.48, y $X = 5, 6$ en 2.49 respectivamente, en la geometría obtenida a nivel ICC/aug-cc-pV6Z.

[‡] Valores evaluados con la EPC armónica. La diferencia relativa entre los valores D_0 consecuencia de considerar la EPC de los cálculos armónicos, respecto a la obtenida por aquellos que consideran la anarmonicidad siempre es menor al 0.25%.

En la Tabla 3.1 hemos separado los valores para las diferencias de energía en el mínimo del pozo, D_e , el valor extrapolado del LBC, $(D_e)^{\text{LBC}}$ y los corregidos con EPC, D_0 . Por su parte, los valores para las distancias $r_e(\text{H-He})$, $r_g(\text{H-He})$ y de las distintas frecuencias vibracionales se encuentran en la Tabla A.1.

En la evaluación de los valores de D_0 consideramos la inclusión de la EPC obtenida con el cálculo de las correcciones anarmónicas bajo la aproximación VPT2. Sin embargo, para ICSD y las bases cc-pV6Z y aug-cc-pV6Z el cómputo de la anarmonicidad no fue posible debido a errores de software, y D_0 se estimó con el valor de la EPC derivado de

las frecuencias armónicas, en este caso particular los valores de CAC deben considerarse exactos. En la Tabla 3.1 se indican claramente tales diferencias.

Examinando el conjunto de resultados expuestos en la Tabla 3.1, este corrobora tanto la estabilidad del ión HeH^+ , así como la igualdad en el desempeño para las metodologías de cálculo CA e IC. Si ahora nos enfocamos en los valores de $r_e(\text{H-He})$, $r_g(\text{H-He})$, de las frecuencias armónicas y anarmónicas, notamos diferencias numéricas totalmente despreciables, seguramente asociadas a la propia implementación de los algoritmos. La distancia H-He varía solo hasta después del cuarto decimal para las bases QZ, 5Z y 6Z. Pero, la obtención de una convergencia para las frecuencias es un proceso más tardado, pues estas solo convergen hasta llegar a las bases 5Z.

El valor de la extrapolación del LBC para la energía de disociación, se obtuvo siguiendo las extrapolaciones propuestas de Feller 2.48 para el campo autoconsistente, y de Helgaker 2.49 para la energía de correlación. La geometría considerada para realizar estos cálculos fue la obtenida a nivel ICC/aug-cc-pV6Z. El desglose completo de los términos que contribuyen al valor de $(D_e)^{\text{LBC}}$ se encuentran la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Valores del LBC para la energía de disociación del ión HHe^+ ($X^1\Sigma^+$). Las extrapolaciones consideran los resultados para las bases $X = Q, 5, 6$ en el esquema 2.48, y $X = 5, 6$ para 2.49. Solo las energías de interacción $(D_e)^{\text{LBC}}$ se encuentran en kcal mol^{-1} , el resto se expresa en u.a.

	cc-pVXZ			aug-cc-pVXZ		
	E_{HF}^{LBC}	$\delta E_{corr}^{\text{LBC}\dagger}$	Total	E_{HF}^{LBC}	$\delta E_{corr}^{\text{LBC}\dagger}$	Total
HHe^+	-2.93313	-0.04568	-2.97881	-2.93312	-0.04568	-2.97880
He	-2.86171	-0.04211	-2.90382	-2.86171	-0.04210	-2.90381
Diferencia	-0.07142	-0.00357	-0.07499	-0.07141	-0.00358	-0.07500
$(D_e)^{\text{LBC}}$	-44.814	-2.243	-47.058	-44.811	-2.249	-47.060

$$\dagger \delta E_{corr}^{\text{LBC}} = E_{corr}^{\text{LBC}} - E_{HF}^{\text{LBC}}$$

Tabla 3.3: Datos estructurales y energéticos previamente publicados para el ión HeH^+ . Las energías se reportan en kcal mol^{-1} , las distancias en Å y las frecuencias en cm^{-1} .

$\text{HHe}^+ (X^1\Sigma^+)$			
$r_e(\text{H-He})$	ω_1	D_e	Comentario
0.7766	3184	-42.45	Optimización via el uso de 30 STO. ¹¹⁷
0.7740	—	-47.028	Optimización variacional, expansión James-Coolidge. ¹¹⁸
0.7743	—	-47.050	Potencial tipo Lennard-Jones. ¹¹⁹
0.7743	—	-47.029	Curvas de energía potencial que incorporan correcciones adiabáticas. ¹²⁰
0.7744	3220.27	-47.077	Este trabajo. CAC/cc-pV6Z.
$r_g(\text{H-He})$	ν_1	D_0	Comentario
—	2910.98	—	Adición de correcciones relativistas a optimizaciones no Born-Oppenheimer. ¹²¹
—	2910.96	-42.527	Cálculos con correcciones adiabáticas, no adiabáticas, relativistas y de electrodinámica cuántica. ¹²²
0.8031	2911.02	—	Cálculos no Born-Oppenheimer. ¹²³
0.8021	2910.65	-42.575	Este trabajo. VPT2 a nivel de teoría CAC/cc-pV6Z.

Con la finalidad de analizar la calidad asociada a los resultados de esta investigación para el HeH^+ , en la Tabla 3.3 mostramos resultados comparativos para los parámetros geométricos $r_e(\text{H-He})$ y $r_g(\text{H-He})$, las frecuencias ω_1 , ν_1 y finalmente las energías de estabilidad D_e y D_0 .

Comencemos el análisis de los valores de energía de la Tabla 3.1, mismos que en general concuerdan de manera excepcional con los valores de D_e presentes en la Tabla 3.3. De manera particular, es claro que nuestro valor de D_e a nivel CAC/cc-pV6Z, se corresponde bastante bien con lo reportado por Coxon y Hajigeorgiou,¹¹⁹ donde partiendo

de un potencial tipo Lennard-Jones, ellos ajustaron datos del espectro rovibracional del HHe^+ . Mejor aún, se observa una diferencia de apenas $0.048 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto a los resultados de Tung et al., donde se incorporan correcciones adiabáticas. Contrastando el valor de $(D_e)^{\text{LBC}}$ con el de Tung et al., notamos que estos discrepan en apenas $0.029 \text{ kcal mol}^{-1}$. Resaltamos además que ya desde el uso de bases de calidad TZ, la diferencia entre valores de D_e para este ión es menor a $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto al valor del LBC.

Una vez que se considera a la EPC para evaluar al término D_0 , se aprecia una disminución en la energía de interacción cercana a las $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. La diferencia neta entre nuestro valor obtenido bajo la aproximación VPT2 a nivel CAC/cc-pV6Z con el valor reportado por Pachucki y Komasa¹²² es de solo $0.048 \text{ kcal mol}^{-1}$. Tan buena comparación con el resultado previamente citado, sustenta nuestros cálculos simplificados pues en su trabajo Pachucki y Komasa consideran correcciones adiabáticas, no adiabáticas, relativistas y de electrodinámica cuántica.

Sabiendo que la energía de enlace en la molécula de H_2 es de $103.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, podemos decir que la magnitud de D_0 ($-42.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) para este ión no es nada despreciable. De hecho, es el valor de D_0 el que permite inferir que el HeH^+ es una especie asociada a la química de los procesos cósmicos gracias a su alta estabilidad.

Abordemos ahora lo referente a los parámetros geométricos $r_e(\text{H-He})$ y $r_g(\text{H-He})$ considerando los valores obtenidos a nivel CAC/cc-pV6Z de 0.7744 \AA y 0.8021 \AA respectivamente. En el caso de $r_e(\text{H-He})$, existe una diferencia prácticamente nula (0.0001 \AA) respecto a los valores de Coxon¹¹⁹ y Tung¹²⁰ et al. Para el valor promedio de la distancia de interacción $r_g(\text{H-He})$, empleando cálculos no relativistas rigurosos sin considerar la aproximación de BO, Pavanello et al.¹²³ encontraron que esta es igual a 0.8031 \AA , cifra que difiere en solo 0.001 \AA con nuestro resultado de VPT2.

Debido a la importancia de los espectros rovibracionales en la identificación de especies moleculares, consideramos diversos estados vibracionales como así también algunas transiciones rotacionales de este ión. La frecuencia de los distintos estados vibracionales se evaluó como la diferencia de energía de los distintos niveles de energía $G(v)$,^{124–126} mismos que se determinan por medio de:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \chi_{an} \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (3.1)$$

En la ecuación 3.1 ω_e es la frecuencia armónica del ión, v el número cuántico vibracional y χ_{an} se conoce como la constante de anarmonicidad, misma que se obtiene como producto de los cálculos VPT2. Los resultados y la comparación con valores previamente reportados para los diez primeros estados vibracionales se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Frecuencias para diversos estados vibracionales del HeH^+ evaluadas considerando un régimen no adiabático y a nivel VPT2.

$v' \rightarrow v''$	Frecuencias (cm^{-1})		
	No adiabática [†]	Este trabajo [‡]	Diferencia
1 → 0	2911.02	2910.65	0.37
2 → 1	2604.21	2601.17	3.03
3 → 2	2295.64	2291.69	3.94
4 → 3	1982.13	1982.22	-0.08
5 → 4	1660.45	1672.74	-12.29
6 → 5	1327.91	1363.26	-35.36
7 → 6	984.50	1053.78	-69.29
8 → 7	639.34	744.31	-104.96
9 → 8	327.49	434.83	-107.33
10 → 9	116.22	125.35	-9.13

[†]Stanke et al.¹²¹

[‡]VPT2 al nivel CAC/cc-pV6Z ; $\chi_{an} = -154.7389 \text{ cm}^{-1}$.

Inmediatamente salta a la vista la exactitud limitada de la aproximación armónica, y la gran mejora obtenida bajo la aproximación VPT2 para los cuatro niveles vibracionales más bajos. Para dichos estados, la diferencia con los valores casi exactos de Stanke et al.¹²¹ no es mayor a 4 cm^{-1} . Lo anterior tiene sentido si consideramos que VPT2 es una teoría perturbativa: a medida que la perturbación aumenta, los resultados numéricos van perdiendo exactitud.

A manera de generar información confiable, además de las frecuencias de los estados vibracionales es necesario proporcionar las transiciones rotacionales. La ecuación utilizada para evaluar las frecuencias de las transiciones rotacionales viene por:¹²⁶

$$\nu_{rot} = 2B_i(J + 1) - 4D(J + 1)^3, \quad (3.2)$$

donde J es el número cuántico rotacional, D se conoce como la constante de distorsión centrífuga y finalmente B_i es la constante rotacional para el estado vibracional i , que puede ser evaluado como:¹²⁶

$$B_i = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.3)$$

donde B_e es determinada en el mínimo de la superficie de energía potencial y α es la denominada constante de interacción rotacional-vibracional. La Tabla 3.5 muestra las frecuencias calculadas para las transiciones rotacionales en los dos primeros estados vibracionales, mismas que fueron evaluadas utilizando la ecuación 3.2.

Basados en nuestros resultados en la Tabla 3.5, y tomando en cuenta los valores experimentales reportados en la misma Tabla, puede verse que las transiciones rotacionales calculadas poseen un error entre 0.01 y 0.8 cm^{-1} para $v' \rightarrow v''$ ($1 \rightarrow 0$), y entre 0.02 y 2.2 cm^{-1} para $v' \rightarrow v''$ ($2 \rightarrow 1$).

Tabla 3.5: Frecuencias para las transiciones rotacionales en los primeros niveles vibracionales del HeH^+ . A manera comparativa, se muestran también los mejores resultados experimentales disponibles para las mismas. Todos los valores se presentan en cm^{-1} .

$J' \rightarrow J''$	$v' \rightarrow v'' (1 \rightarrow 0)$			$v' \rightarrow v'' (2 \rightarrow 1)$	
	Exp. [†]	Este trabajo [‡]	No ad.*	Exp. [†]	Este trabajo [‡]
1 \rightarrow 0	67.052	67.047	67.052	61.616	61.601
2 \rightarrow 1	133.717	133.702	133.715	122.853	122.810
3 \rightarrow 2	199.610	199.572		183.335	183.234
4 \rightarrow 3	264.353	264.265		242.694	242.480
5 \rightarrow 4	327.592	327.387		300.573	300.157
6 \rightarrow 5	388.963	388.548		356.632	355.871
7 \rightarrow 6	448.160	447.353	448.154	410.535	409.231
8 \rightarrow 7				462.003	459.843

[†]Perry et al. ¹²⁷ *Tung et al. ¹²⁰

[‡]VPT2 a nivel CAC/cc-pV6Z. ; $B_e = 34.9179 \text{ cm}^{-1}$; $\alpha = 2.7230 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0.01635 \text{ cm}^{-1}$

Hasta este punto, nuestros resultados para el ión HeH^+ indican que la aproximación VPT2 es altamente confiable al menos para los niveles vibracionales más bajos. Por lo tanto, VPT2 constituye una magnífica opción para identificar especies moleculares con una exactitud alrededor de $0.01 - 0.02 \text{ cm}^{-1}$ en transiciones $J' \rightarrow J''(1 \rightarrow 0)$ que son las más esperadas en enanas marrones de bajas temperaturas y con altas concentraciones de helio, las cuales se deberían encontrar entre los objetos más antiguos del universo.

Complementando los resultados de esta sección, las Tablas 3.6 y 3.7 presentan nuestros resultados para los estados vibracionales y rotacionales de distintos sistemas análogos al HeH^+ involucrando los isótopos $^3\text{HeH}^+$, $^3\text{HeD}^+$ y $^4\text{HeD}^+$. A partir de estos iones y de las cantidades relativas de los diferentes isótopos se podría obtener información sobre la edad de enanas marrones (estrellas fallidas) y su posible formación previa a la de cada galaxia.

Tabla 3.6: Estados vibracionales para tres isotopólogos del ión molecular formado por el helio e hidrógeno. Todos los valores involucran el nivel de teoría CAC/cc-pV6Z bajo la aproximación VPT2.

$v' \rightarrow v''$	Vibraciones (cm^{-1})		
	${}^3\text{HeH}^+$	${}^3\text{HeD}^+$	${}^4\text{HeD}^+$
1 \rightarrow 0	2994.31	2422.99	2310.20
2 \rightarrow 1	2664.24	2216.74	2124.28
3 \rightarrow 2	2334.17	2010.49	1938.35
4 \rightarrow 3	2004.10	1804.24	1752.42
5 \rightarrow 4	1667.03	1597.99	1566.50

Tabla 3.7: Rotaciones puras de los niveles más bajos del ${}^3\text{HeH}^+$, ${}^3\text{HeD}^+$ y ${}^4\text{HeD}^+$. Los datos se generaron a nivel de teoría CAC/cc-pV6Z bajo la aproximación VPT2.

$J' \rightarrow J''$	Rotaciones: $v' \rightarrow v''$ (1 \rightarrow 0)					
	Este trabajo			Matsushima experimental. ¹²⁸		
	${}^3\text{HeH}^+$	${}^3\text{HeD}^+$	${}^4\text{HeD}^+$	${}^3\text{HeH}^+$	${}^3\text{HeD}^+$	${}^4\text{HeD}^+$
1 \rightarrow 0	71.36	45.05	40.62	71.37		
2 \rightarrow 1	142.27	89.92	80.79	142.29	89.93	81.21
3 \rightarrow 2	212.30	134.44	120.08		134.47	121.46
4 \rightarrow 3	280.98	178.44	158.02			161.30
5 \rightarrow 4	347.88	221.74	194.18			

Gracias a la Tabla 3.7 y a los resultados del ${}^4\text{HeH}^+$, mismos que demostraron ser bastante confiables para ciertos estados vibracionales y sus respectivas transiciones rotacionales (Tablas 3.4 y 3.5), demostramos que la calidad para los resultados de los isotopólogos es equivalente, con errores en las energías rotacionales de transición que oscilan entre 0.01 para las transiciones $J' \rightarrow J''$ (1 \rightarrow 0) y 3.2 cm^{-1} para una transición $J' \rightarrow J''$ (4 \rightarrow 3). La relevancia de incluir un análisis con diferentes isoótopos reside en que cuando una transición se superpone con otras que dificultan su identificación, puede recurrirse a un abanico de otras posibilidades en que existan transiciones no contaminadas.

3.1.3. He₂⁺

En la tabla 3.8 mostramos nuestros resultados de energías de estabilidad D_e , D_0 y $(D_e)^{\text{LBC}}$ para el ión He₂⁺ ($X^2\Sigma_u^+$), obtenidas con distintos métodos de optimización.

Tabla 3.8: Cifras para la estabilidad relativa del ión He₂⁺ ($X^2\Sigma_u^+$). Los valores de D_e , D_0 y $(D_e)^{\text{LBC}}$ se muestran de manera separada. Todas las cantidades se reportan en $kcal\ mol^{-1}$.

		He + He ⁺ → He ₂ ⁺				
	Base	ICSD	ICSdT	CASD	CASD(T)	CASDT
D_e	cc-pVDZ	-53.005	-53.216	-53.051	-53.185	-53.216
	cc-pVTZ	-55.928	-56.173	-55.965	-56.144	-56.173
	cc-pVQZ	-56.521	-56.791	-56.559	-56.762	-56.791
	cc-pV5Z	-56.684	-56.960	-56.721	-56.931	-56.960
	cc-pV6Z	-56.736	-57.015	-56.773	-56.986	-57.015
D_0	cc-pVDZ	-50.605	-50.790 [†]	-50.652	-50.788	-50.820
	cc-pVTZ	-53.509	-53.733 [†]	-53.548	-53.729	-53.759
	cc-pVQZ	-54.111	-54.360 [†]	-54.151	-54.355	-54.385
	cc-pV5Z	-54.276	-54.531 [†]	-54.315	-54.527	-54.556
	cc-pV6Z	-54.305 [†]	-54.586 [†]	-54.343 [†]	-54.558 [†]	-54.587 [†]
D_e	aug-cc-pVDZ	-54.109	-54.332	-54.149	-54.298	-54.332
	aug-cc-pVTZ	-56.317	-56.572	-56.350	-56.540	-56.572
	aug-cc-pVQZ	-56.625	-56.898	-56.661	-56.868	-56.898
	aug-cc-pV5Z	-56.716	-56.993	-56.752	-56.965	-56.993
	aug-cc-pV6Z	-56.716	-57.022	-56.780	-56.994	-57.022
D_0	aug-cc-pVDZ	-51.746	-51.943 [†]	-51.787	-51.938	-51.973
	aug-cc-pVTZ	-53.922	-54.155 [†]	-53.957	-54.149	-54.181
	aug-cc-pVQZ	-54.222	-54.474 [†]	-54.260	-54.469	-54.499
	aug-cc-pV5Z	-54.286 [†]	-54.567 [†]	-54.349	-54.563	-54.568 [†]
	aug-cc-pV6Z	—	—	-54.351 [†]	-54.567 [†]	-54.596 [†]
$(D_e)^{\text{LBC}}$	cc-pVXZ		-57.090 [‡]			
	aug-cc-pVXZ		-57.061 [‡]			

[†] Valores evaluados con la EPC armónica. La diferencia relativa entre el uso de la EPC armónica y anarmónica para calcular D_0 en este sistema es menor a 0.06 %.

[‡] Las extrapolaciones se realizaron sustituyendo los valores obtenidos para las bases $X = Q, 5, 6$ en la expresión 2.48, y $X = 5, 6$ en la 2.49 respectivamente.

Los resultados estructurales referentes a las distancias $r_e(\text{H-He})$, $r_g(\text{H-He})$ y las frecuencias armónica y anarmónica de este ión, calculadas con las bases cc- y aug-cc-pVXZ se encuentran en las Tablas A.2 y A.3, respectivamente.

La evaluación de D_0 en los valores que surgen de los mayores niveles de teoría requirió el uso de la EPC armónica, pues debido a errores de software los cálculos VPT2 no pudieron ser realizados en algunos casos. En la Tabla 3.8 se indica claramente cuáles entradas debieron limitarse a la EPC armónica.

El valor de la extrapolación del LBC se obtuvo siguiendo la propuesta de Feller ec. 2.48 para el campo autoconsistente, y de Helgaker ec. 2.49 para la energía de correlación. La estructura considerada para realizar esta evaluación fue la obtenida a nivel ICC/aug-cc-pV6Z. A manera de realizar una comparación análoga al HHe^+ , el desglose completo de los términos que contribuyen al valor de $(D_e)^{\text{LBC}}$ se encuentra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Valores del LBC para la energía de disociación del ión He_2^+ ($X^2\Sigma_u^+$). Solo las energías de interacción $(D_e)^{\text{LBC}}$ se encuentran en kcal mol^{-1} , el resto se expresa en u.a.

	cc-pVXZ			aug-cc-pVXZ		
	$E_{\text{HF}}^{\text{LBC}}$	$\delta E_{\text{corr}}^{\text{LBC}\dagger}$	Total	$E_{\text{HF}}^{\text{LBC}}$	$\delta E_{\text{corr}}^{\text{LBC}\dagger}$	Total
He_2^+	-4.92305	-0.07181	-4.99486	-4.92306	-0.07174	-4.99480
$\text{He} + \text{He}^+$	-4.86173	-0.04215	-4.90388	-4.86173	-0.04214	-4.90387
Diferencia	-0.06132	-0.02966	-0.09098	-0.06133	-0.02960	-0.09093
$(D_e)^{\text{LBC}}$	-38.479	-18.610	-57.090	-38.485	-18.576	-57.061

$$\dagger \delta E_{\text{corr}}^{\text{LBC}} = E_{\text{corr}}^{\text{LBC}} - E_{\text{HF}}^{\text{LBC}}$$

Realizando una comparación entre nuestros datos con los previamente reportados en la literatura por diversos autores, que se encuentran en Tabla 3.10, vemos que los mismos concuerdan entre si en $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ tanto para D_e como D_0 .

Comparando los resultados de Tung et al. y de Viehland et al.,^{129,130} nuestros valores de D_e y D_0 a los niveles de teoría ICC/aug-cc-pV6Z y CAC/cc-pV5Z difieren en menos de $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ahora, la distancia $r_e(\text{He-He})$ evaluada a nivel ICC con las bases 6Z presentan una diferencia de apenas 0.002 \AA de acuerdo a los resultados de los mismos autores. Finalmente, la diferencia entre la frecuencia armónica de Viehland et al. y nuestro valor de ICC/aug-cc-pV6Z es menor a 1 cm^{-1} .

Tabla 3.10: Datos estructurales y energéticos publicados para el ión He_2^+ . Las energías se reportan en kcal mol^{-1} , las distancias en \AA y las frecuencias en cm^{-1} .

$\text{He}_2^+ (X^2\Sigma_u^+)$			
$r_e(\text{He-He})$	ω_e	D_e	Comentario
1.080(6)	≈ 1698.5	-57.6	Valores obtenidos de la extrapolación de las constantes moleculares. ¹³¹
1.081	—	-56.936	Optimización variacional por ICC. ¹³²
1.083	—	-56.649	Potencial analítico construido a partir de cálculos QICSD(T)/aug-cc-pVTZ. ¹³³
1.0806	—	-57.058	Curvas de energía potencial que incorporan correcciones adiabáticas. ¹²⁹
1.081	1698.61	-57.034	Optimización que involucra el nivel de cálculo CAS-MRIC/aug-cc-pV7Z. ¹³⁰
1.0808	1697.95	-57.022	Este trabajo. ICC/aug-cc-pV6Z.
$r_g(\text{He-He})$	ν_1	D_0	Comentario
—	—	-54.632	Cálculo CAS-MRIC/aug-cc-pV7Z. ¹³⁰
—	—	-54.655	Curvas de energía potencial que incorporan correcciones adiabáticas. ¹²⁹
1.0959	1629.47	-54.556	Este trabajo. VPT2 a nivel de teoría CAC/cc-pV5Z.

Empezaremos un análisis más detallado de nuestros resultados considerando los da-

tos de estructura. La distancia entre los átomos de helio converge en el tercer decimal, $r_e(\text{He-He}) = 1.080 \text{ \AA}$, a partir de las bases 5Z. Para el valor de $r_g(\text{He-He})$ no hay valores reportados en la literatura. Las frecuencias tanto las armónicas como las corregidas por VPT2, convergen de una manera lenta estabilizándose con variaciones de 1.5 y 0.8 cm^{-1} para bases 5Z.

Pasando al ámbito energético, una vez más apreciamos como la inclusión de todos los órdenes de excitación genera resultados equivalentes para IC y CA. No obstante, lo realmente interesante se presenta en los métodos intermedios. Los cálculos de CASD generan valores ligeramente superiores respecto a los del ICSD, hecho que concuerda con el conocimiento previo asociado a la mejor convergencia de la expansión de CA sobre la IC. Además, para todas las energías obtenidas con el método de CASD(T), el valor de D_e no varía más allá de 0.05 kcal mol^{-1} respecto a los cálculos ICC y CAC para una base dada. Tal resultado para CASD(T) fortalece los argumentos a favor del uso de este método para llevar a cabo de manera eficiente y confiable estudios de interacciones no covalentes. La inclusión de la EPC en el cálculo de D_0 exhibe un descenso en la estabilidad relativa del ión alrededor de 2.5 kcal mol^{-1} , relativa a sus productos de disociación, independientemente del nivel de teoría considerado.

Centremos la discusión ahora en los valores de D_e . Los resultados que son producto de los métodos de ICC y CASD(T) con el uso de bases cuádruple zeta o superiores, discrepan en menos de 0.4 kcal mol^{-1} respecto al valor de LBC $(D_e)^{\text{LBC}}$. Si realizamos una comparación equivalente a la anterior pero con los resultados de CASD, una vez más la diferencia entre los valores obtenidos con las bases QZ, 5Z y 6Z respecto a $(D_e)^{\text{LBC}}$ nunca es mayor a 0.5 kcal mol^{-1} . Adicionalmente, el hecho de que los valores extrapolados para ambos conjuntos de base cc-pVXZ y aug-cc-pVXZ sea básicamente el mismo (0.03 kcal mol^{-1} de diferencia) presenta un resultado bastante alentador pensando en el

ahorro de recursos, pues indica que el uso de bases aumentadas no es fundamental para describir adecuadamente a sistemas no covalentes.

Un resultado particularmente llamativo es la importancia de la correlación electrónica para la correcta evaluación de D_e , pues δE_{corr}^{LBC} representa el 32 % de la energía de estabilidad de este ión. Tal resultado tiene sentido si consideramos que el He_2^+ es un sistema de capa abierta, mismos donde el tratamiento adecuado de la correlación electrónica juega un papel fundamental. Afortunadamente, al encontrarnos en una geometría de equilibrio la descripción del sistema es relativamente fácil para los métodos de CA.

Sin embargo, como bien lo ha plasmado Almora-Díaz,⁸¹ en situaciones fuera del equilibrio CA no puede dar cuenta de la energía de correlación de una manera apropiada. Aunado a tales situaciones, la importancia de innumerables sistemas con carácter multirreferencial, tales como intermediarios de reacción (radicales por ejemplo) aún representan un reto importante para los cálculos de estructuras electrónicas.

Es debido a la existencia esta clase de sistemas, básicamente de carácter multireferencial que el desarrollo de metodologías como el ICS adquieren una relevancia considerable. En particular, esto se debe a que el ICS nos permite lidiar con tales problemáticas a un mucho menor costo computacional respecto a los cálculos IC tradicionales.

Una vez que hemos terminado de examinar los datos de estructura y estabilidad del He_2^+ , es momento de presentar cuáles son nuestros resultados para los estados vibracionales de esta sistema. La Tabla 3.11 muestra una comparación entre las frecuencias para los primeros 10 estados vibracionales del ión. Es necesario remarcar que todos nuestros valores se obtuvieron considerando la aproximación VPT2 y siguiendo la ecuación 3.1. Es sumamente alentador observar cómo la aproximación de VPT2 da resultados bastan-

te aceptables para los primeros cuatro estados vibracionales, donde la discrepancia es menor a 3 cm^{-1} .

Tabla 3.11: Comparación entre valores para diversas frecuencias de los estados vibracionales del He_2^+ evaluadas a distintos niveles de teoría.

$v' \rightarrow v''$	Frecuencias (cm^{-1})		
	Tung et al. ¹²⁹	Viehland et al. ¹³⁰	Este trabajo [†]
1 \rightarrow 0	1628.38	1627.89	1629.47
2 \rightarrow 1	1558.14	1557.66	1559.57
3 \rightarrow 2	1487.80	1487.33	1489.66
4 \rightarrow 3	1417.34	1416.89	1419.75
5 \rightarrow 4	1346.71	1346.28	1349.84
6 \rightarrow 5	1275.90	1275.48	1279.94
7 \rightarrow 6	1204.84	1204.44	1210.03
8 \rightarrow 7	1133.49	1133.09	1140.12
9 \rightarrow 8	1061.77	1061.40	1070.22
10 \rightarrow 9	989.64	989.27	1000.31

[†]VPT2 a nivel CAC/cc-pV5Z ; $\chi_{an} = -34.9536 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 3.12: Comparativa entre diversas evaluaciones de los estados vibracionales del isotópologo $^3\text{He}^4\text{He}$.

$v' \rightarrow v''$	Frecuencias (cm^{-1})		
	Tung et al. ¹²⁹	Viehland et al. ¹³⁰	Este trabajo [†]
1 \rightarrow 0	1750.55	1750.42	1751.64
2 \rightarrow 1	1668.81	1668.74	1670.16
3 \rightarrow 2	1586.94	1586.90	1588.68
4 \rightarrow 3	1504.91	1504.90	1507.21
5 \rightarrow 4	1422.66	1422.67	1425.73
6 \rightarrow 5	1340.14	1340.14	1344.26
7 \rightarrow 6	1257.29	1257.29	1262.78

[†]VPT2 a nivel CAC/cc-pV5Z ; $\chi_{an} = -40.7380 \text{ cm}^{-1}$.

Debido a que el $^4\text{He}_2^+$ es un sistema carente de momento dipolar no presenta espec-

tro vibracional alguno, salvo transiciones rovibracionales cuadrupoláres eléctricas, que posiblemente son extremadamente débiles para ser observadas en el laboratorio. Sin embargo, antes de finalizar esta sección, las Tablas 3.12 y 3.13 muestran respectivamente los siete estados vibracionales más bajos y los valores para ciertas transiciones rotaciones en el isotópologo ${}^3\text{He}{}^4\text{He}$, mismo que al poseer un momento dipolar diferente de cero permite observar transiciones dipolares eléctricas.

Para el caso de las transiciones rotacionales, aunque no se realiza comparación directa con datos previamente reportados, basados en la excelente concordancia de los datos obtenidos para los isotópogos del HeH^+ , estos valores deber dar una idea bastante coherente sobre el espectro rovibracional del ión.

Finalizamos esta sección reafirmando que los resultados producto de los cálculos VPT2 son muy buenos para realizar el estudio de estados vibracionales bajos y por lo tanto, deben ser capaces de caracterizar un inmenso abanico de compuestos similares.

Tabla 3.13: Frecuencias para diversas transiciones rotacionales en el ${}^3\text{He}{}^4\text{He}^+$ ($X\ 2\Sigma_u^+$). Valores en cm^{-1} .

$J' \rightarrow J''$	$v' \rightarrow v''$ (1 \rightarrow 0)	$v' \rightarrow v''$ (2 \rightarrow 1)
1 \rightarrow 0	16.50	15.66
2 \rightarrow 1	32.99	31.31
3 \rightarrow 2	49.44	46.92
4 \rightarrow 3	65.85	62.49
5 \rightarrow 4	82.18	77.98
6 \rightarrow 5	98.43	93.39
7 \rightarrow 6	114.58	108.70
8 \rightarrow 7	130.61	123.90
9 \rightarrow 8	146.51	138.95
10 \rightarrow 9	162.25	153.86

3.1.4. HHe_2^+

En vista de la gran cantidad de nuestros resultados para el HHe_2^+ ($X \ ^1\Sigma_g^+$), la Tabla 3.14 solo incluye los datos de energía del sistema.

Tabla 3.14: Resultados de estabilidad del HHe_2^+ . Los valores se reportan en kcal mol^{-1} . Los cálculos de D_0 se derivan del uso de la EPC producto de la aproximación armónica.

He + $\text{HHe}^+ \longrightarrow \text{HHe}_2^+$						
	Base	ICS DTC	CASD	CASD(T)	CASDT	CASDT(C)
D_e	cc-pVDZ	-13.532	-13.388	-13.503	-13.530	-13.532
	cc-pVTZ	-13.302	-13.125	-13.274	-13.300	-13.302
	cc-pVQZ	-13.268	-13.079	-13.240	-13.266	-13.268
	cc-pV5Z	-13.264	-13.072	-13.236	-13.261	-13.263
	cc-pV6Z	-13.256	-13.063	-13.228	-13.253	-13.255
D_0	cc-pVDZ	-11.054	-10.926	-11.029	-11.052	-11.054
	cc-pVTZ	-11.266	-11.111	-11.250	-11.264	-11.266
	cc-pVQZ	-11.290	-11.124	-11.266	-11.288	-11.290
	cc-pV5Z	-11.293	-11.124	-11.268	-11.291	-11.293
	cc-pV6Z	-	-11.120	-11.265	-11.288	-
$(D_e)^{\text{LBC}\dagger} = E_{\text{HF}}^{\text{LBC}} + \delta E_{\text{corr}}^{\text{LBC}} = -11.307 - 1.938 = -13.245$						
	Base	ICS DTC	CASD	CASD(T)	CASDT	CASDT(C)
D_e	aug-cc-pVDZ	-13.342	-13.182	-13.310	-13.339	-13.341
	aug-cc-pVTZ	-13.377	-13.192	-13.347	-13.374	-13.377
	aug-cc-pVQZ	-13.285	-13.094	-13.256	-13.282	-13.284
	aug-cc-pV5Z	-13.268	-13.076	-13.241	-13.266	-13.268
	aug-cc-pV6Z	-	-13.062	-13.227	-13.252	-
D_0	aug-cc-pVDZ	-11.188	-11.048	-11.160	-11.186	-11.187
	aug-cc-pVTZ	-11.360	-11.198	-11.332	-11.358	-11.360
	aug-cc-pVQZ	-11.307	-11.139	-11.281	-11.305	-11.306
	aug-cc-pV5Z	-11.301	-11.131	-11.276	-11.299	-11.301
	aug-cc-pV6Z	-	-11.121	-11.261	-11.287	-
$(D_e)^{\text{CASDT/LBC}\ddagger} = E_{\text{HF}}^{\text{LBC}} + \delta E_{\text{corr}}^{\text{LBC}} = -11.309 - 1.928 = -13.237$						

[†] Los valores de las bases $X = Q, 5, 6$ fueron sustituidos en 2.48, y $X = 5, 6$ en 2.49 respectivamente.

[‡] El valor del LBC siguió el esquema aditivo: $\delta E_{\text{corr}}^{\text{LBC}} = \delta E_{\text{CASDT}}^{\text{LBC}} + \delta \text{CASDT}(C) + \delta \text{CASDTC}$.

Tabla 3.15: Datos estructurales y energéticos previamente publicados para el HHe_2^+ . Las energías se reportan en kcal mol^{-1} , las distancias en Å y las frecuencias en cm^{-1} .

$\text{HHe}_2^+ (X^1\Sigma_g^+)$			
$r_e(\text{H-He})$	ω_i	D_e	Comentario
0.9245	—	−13.163	Potencial polinomial ajustado a puntos calculados sobre la SEP. ¹³⁴
0.9246	—	−13.243	Extrapolación CASD(T)/LBC, de acuerdo al esquema de Feller. ¹³⁵
0.925	$\omega_1 = 1139.30$ $\omega_2 = \omega_3 = 952.54$ $\omega_4 = 1550.17$	−13.375	Optimización (MRIC+Q)/d-aug-cc-pV5Z. ¹⁰⁶
0.9249	$\omega_1 = 1139.4$ $\omega_2 = \omega_3 = 950.2$ $\omega_4 = 1549.3$	−13.2	Optimización a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pV5Z. ¹⁰⁹
0.9246	$\omega_1 = 1139.34$ $\omega_2 = \omega_3 = 950.25$ $\nu_4 = 1552.62$	−13.256	Este trabajo, ICC/cc-pV6Z.
$r_g(\text{H-He})$	ν_i	D_0	Comentario
—	$\nu_1 = 895.9$ $\nu_2 = \nu_3 = 884.9$ $\nu_4 = 1345.2$	−11.3 [†]	Optimización a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pV5Z. ¹⁰⁹
0.9246	$\nu_1 = 898.02$ $\nu_2 = \nu_3 = 884.16$ $\nu_4 = 1354.22$	−11.281	Este trabajo, VPT2 a nivel de teoría CASDT/cc-pV5Z y EPC anarmónica.

[†] Valor estimado en base a lo reportado por los autores para la EPC (2266.6 cm^{-1}).

El conjunto completo de energías, distancias $r_e(\text{H-He})$, frecuencias armónicas ω_i y anarmónicas ν_i , se anexan en las Tablas A.4, A.5 y A.6 del primer apéndice. Es importante destacar que para este sistema los programas CFOUR, PSI4 y MRCC no fueron

capaces de lidiar con las bases aug-cc-pV6Z para los cálculos con mayor orden de excitación. Pese a dicha situación, la exactitud asociada a nuestros cálculos está más allá de toda duda si consideramos la convergencia de las energías en la Tabla 3.14 y la Tabla 3.15.

Para el resultado de $(D_e)^{\text{CASDT/LBC}}$ existe una diferencia de $0.006 \text{ kcal mol}^{-1}$ de acuerdo al valor extrapolado de Kim y Lee.¹³⁵ Ahora, en base a lo reportado de Liang y Stephan,^{106,109} vemos que para $r_{\text{H-He}}$ encontramos diferencias menores a 0.001 \AA respecto a nuestros cálculos de ICC/cc-pV6Z e ICC/aug-pV5Z. En el caso de las frecuencias, la mayor diferencia es de 3.3 cm^{-1} para ω_3 . Aunque no es posible observar una convergencia total para las frecuencias, considerando sus tendencias, los resultados a los niveles de teoría más elevados son totalmente confiables.

La idea central de la Tabla 3.14 se centra en realizar una comparación entre el resultado del ICC para cada base respecto a los diversos métodos de CA. Esta manera de presentar los datos permite conocer cuán alejada se encuentra cada metodología de CA, respecto al resultado exacto para una base dada. Vemos que los valores que mejor se corresponden con los nuestros son los de Kim y Stephan,^{109,135} de hecho, centrándonos en el trabajo de Kim donde se utiliza CASD(T)/LBC, es pertinente decir que usualmente será más relevante considerar el LBC antes que considerar el uso de metodologías multirreferenciales como lo hizo Liang.¹⁰⁶

Lo anterior solo es cierto para todo sistema cuya función de onda pueda ser descrita adecuadamente por una sola referencia. Este hecho es interesante debido a que representa una prueba adicional de la importancia de obtener resultados del LBC.

Aquí fueron dos las maneras de obtener los resultados del LBC, por una parte, para las bases cc-pVXZ las sustituciones involucraron los resultados de las bases $X = Q, 5, 6$

y $X = 5, 6$ en las propuestas de Feller y Helgaker respectivamente, mientras que la estructura considerada fue la obtenida a nivel ICC/cc-pV6Z.

Ahora, dado que para las bases aumentadas no fue posible llegar al nivel ICC/aug-cc-V6Z, la obtención de los valores del LBC fue diferente. En principio, la geometría considerada surge de la optimización a nivel de teoría CASDT/aug-cc-pV6Z y la extrapolación del campo autoconsistente fue igual a la de los iones anteriores, pero la manera de obtener el valor para la energía de correlación (δE_{corr}^{LBC}) fue la siguiente:

$$\delta E_{corr}^{LBC} = \delta E_{CASDT}^{LBC} + \delta CASDT(C) + \delta CASDTC. \quad (3.4)$$

En la ecuación 3.4, δE_{CASDT}^{LBC} se obtiene como la diferencia entre los valores ΔE_{HF}^{LBC} y ΔE_{corr}^{LBC} de las ecuaciones 2.48 y 2.49 respectivamente. A su vez, δE_{CASDT}^{LBC} indica que la extrapolación de la correlación electrónica fue solo hasta el nivel CASDT considerando la ecuación de Helgaker. La contribución de los niveles de teoría CASDT(C) y CASDTC siguió un esquema aditivo que implicó una suma al término δE_{CASDT}^{LBC} de las siguientes diferencias de energía:

$$\delta CASDT(C) = E_{CASDT(C)}^{5Z} - E_{CASDT}^{5Z} \quad (3.5)$$

$$\delta CASDTC = E_{CASDTC}^{5Z} - E_{CASDT(C)}^{5Z} \quad (3.6)$$

Las diferencias entre $(D_e)^{LBC}$ respecto a los valores obtenidos a partir del uso de las bases de calidad QZ se encuentra por debajo de $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$, incluso a partir del método CASD(T). Más importante aún, vemos una igualdad de desempeño entre las bases cc-pVXZ y las correspondientes bases aumentadas al extrapolar el LBC, esto termina demostrando que ahorrar recursos es posible al usar las bases cc-pVXZ. El desglose total de las contribuciones al valor de $(D_e)^{LBC}$ se plasma en la tabla 3.16.

Tabla 3.16: Valores del LBC para la energía de disociación del ión HHe_2^+ ($X^1\Sigma_g^+$). Las energías de interacción $(D_e)^{\text{LBC}}$ se expresan en kcal mol^{-1} y la de los componentes en u.a.

	cc-pVXZ			aug-cc-pVXZ		
	E_{HF}^{LBC}	$\delta E_{\text{corr}}^{\text{LBC}}$	Total	E_{HF}^{LBC}	$\delta E_{\text{corr}}^{\text{LBC}}$	Total
HHe_2^+	-5.81286	-0.07181	-5.90373	-5.81285	-0.09085	-5.90370
$\text{He} + \text{HHe}^+$	-5.79384	-0.04215	-5.88263	-5.79483	-0.08778	-5.88261
Diferencia	-0.01802	-0.02966	-0.02111	-0.01802	-0.00307	-0.02109
$(D_e)^{\text{LBC}}$	-11.307	-1.938	-13.245	-11.309	-1.928	-13.237

Existe un punto clave a mencionar, y este es relativo a los valores de D_0 para este ión. Sabemos que H y He son los elementos más abundantes en el universo y por ende, sus diversas especies iónicas juegan papeles importantes en la química del mismo. ^{106-108,111,136} Es por este motivo que la mayor estabilidad del HHe_2^+ respecto a $\text{HeH}^+ + \text{He}$ una vez considerada la EPC ($D_0 \approx 11 \text{ kcal mol}^{-1}$), presenta una oportunidad interesante para entender mejor los procesos en la química de las estrellas. Un ejemplo particular sería cuantificar cuál es la injerencia que este ión juega en fenómenos como la opacidad de los astros, desde luego entre ellos el Sol.

Al tratarse de un sistema más complejo que los anteriores, este presenta opciones interesantes para su análisis, en particular permite el mapeo de diversas SEP. Fueron dos las SEP generadas, mismas que se encuentran basadas en dos trayectorias donde las especies iónicas HeH^+ y He_2^+ son una parte central en cada una de ellas. Ambas trayectorias se presentan en la Figura 3.2.

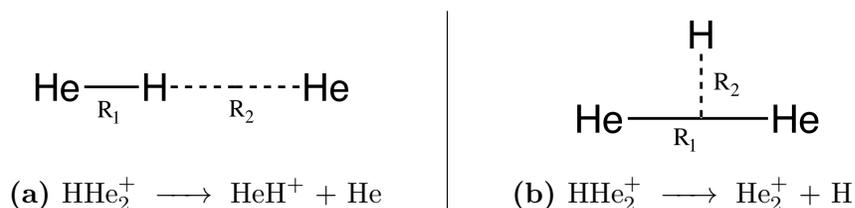
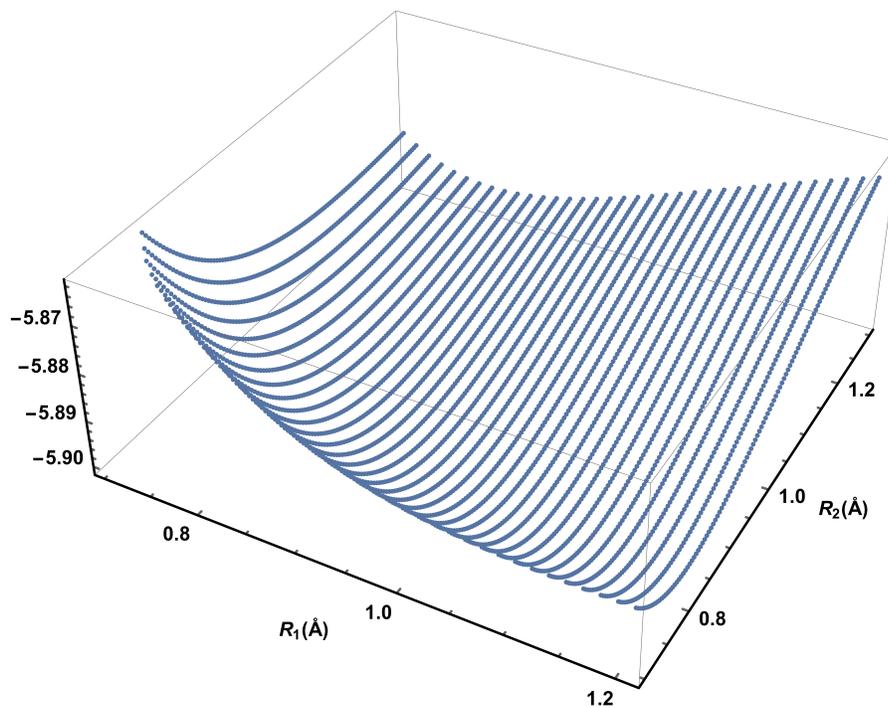
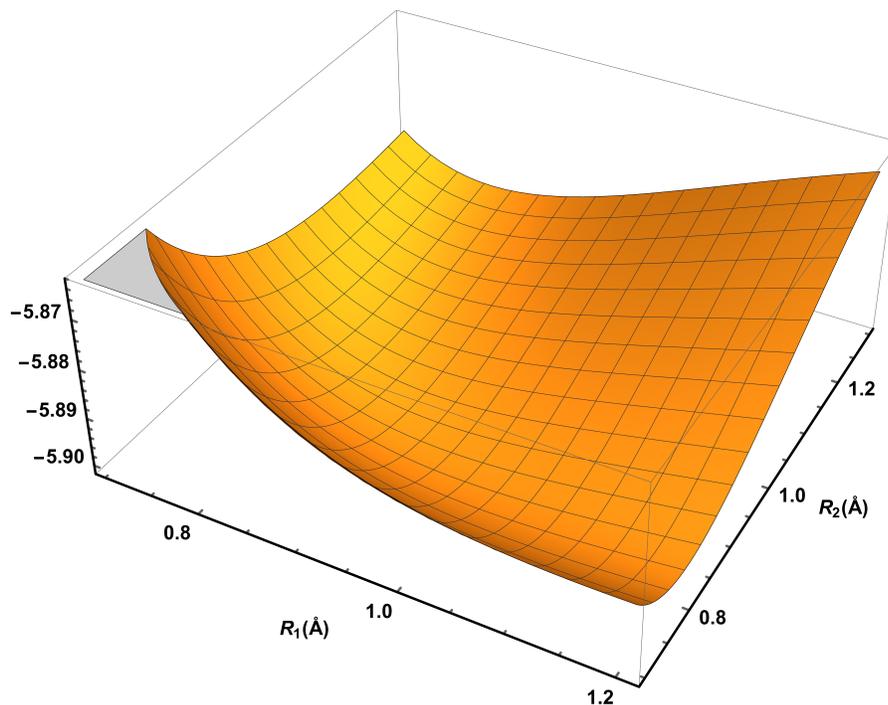


Figura 3.2: Diagramas de los mapeos realizados en la SEP del HHe_2^+ . En (a) se representa la adición de He al HeH^+ (simetrías D_{2h} y C_{2v}), y en (b) se muestra la inclusión de un H al medio del He_2^+ (simetrías C_{2v}).



(a) Diagrama de puntos para la SEP: $\text{HHe}_2^+ \longrightarrow \text{HeH}^+ + \text{He}$.



(b) Malla evaluada para la SEP a partir de las energías calculadas

Figura 3.3: SEP para el ión HHe_2^+ respecto a su disociación en HeH^+ y He a nivel ICC/cc-pVQZ, R_1 y R_2 representan cada una de las distancias H–He.

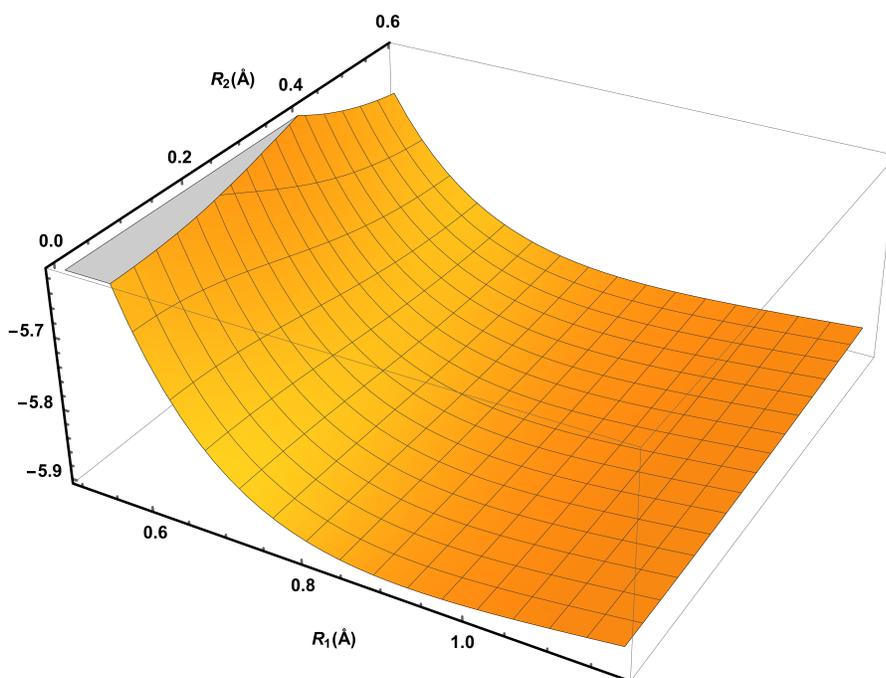


Figura 3.4: Malla evaluada para la SEP del proceso: $\text{HHe}_2^+ \longrightarrow \text{He}_2^+ + \text{H}$.

Para la SEP de la adición del He al HeH^+ se evaluaron 4235 puntos calculados a nivel de teoría ICC/cc-pVQZ considerando tanto estructuras lineales de simetría D_{2h} y C_{2v} . En el caso del $\text{He}_2^+ + \text{H}$, la construcción de la SEP realizó con 4165 puntos de simetría C_{2v} calculados ahora a nivel CASD(T)/cc-pVQZ. La elección de los niveles de cálculo estuvo basada en un análisis costo-efectividad resultado de las optimizaciones expuestas en la Tabla 3.14.

Aunque generar sendas SEP implicó una gran cantidad de cálculos a realizar, el uso de los programas CFOUR y PSI4 tuvo una ventaja fundamental, y es que estos permitieron automatizar estos conjuntos de cálculos. De manera particular, se debe recalcar que PSI4 incorporar el lenguaje de programación Python en sus archivos de entrada (input), hecho que le brinda al programa una enorme versatilidad. Los inputs para generar las SEP pueden encontrarse en las Figuras A.1 y A.2. Las Figuras 3.3 y 3.4 muestran las correspondientes SEP resultantes para los mapeos realizados en el HHe_2^+ .

Del análisis de la SEP expuesta en la Figura 3.3, observamos como esta da cuenta de los límites correctos de disociación para el proceso: $\text{HHe}_2^+ \longrightarrow \text{HHe}^+ + \text{He}$. Vemos además como la parte cercana al mínimo ($R_1, R_2 \approx 0.92 \text{ \AA}$) es bastante llana, aspecto común en las interacciones no covalentes y mismo que dificulta su estudio. De igual manera, dentro de esta SEP no es posible distinguir estado de transición (ET) alguno.

Considerando la SEP de la Figura 3.4, nos percatamos como esta es aún más lisa que la correspondiente al proceso anterior donde tampoco se nota la existencia de algún ET. Finalmente, de lo observado en ambas SEP, que no presentan energías de activación, esto indica que la formación del ión HHe_2^+ en un proceso estelar debería producirse por el mecanismo asociado al proceso $\text{HeH}^+ + \text{He} \longrightarrow \text{HHe}_2^+ + h\nu$, en analogía al caso bien estudiado de $\text{H} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2^+ + h\nu$.

Retomando los valores presentes en la Tabla 3.15, tenemos una buena concordancia con los datos de¹⁰⁹ con nuestros resultados a nivel VPT2. Por otra parte, aunque al tratarse de una molécula lineal el estudio de los niveles vibracionales y rotacionales parecería relativamente sencillo, pero al ser una molécula carente de un momento dipolar, no tendrá un espectro rotacional. Hablando de las vibraciones fundamentales, como bien lo ha plasmado Allen et al.¹²⁵ el uso de TP para el tratamiento de la anarmonicidad lleva asociado problemas en el cálculo de las constantes χ_{an} debido a la existencia de resonancias, las cuales modifican considerablemente el valor de dichos términos. Entonces, debido a que el análisis y tratamiento de resonancias sale de los objetivos inmediatos de este trabajo, el estudio profundo de los niveles vibracionales de este ión es excluido.

Para tener una idea general de las transiciones rotacionales en el nivel vibracional más bajo, realizamos sustituciones isotópicas en el sistema. La Tabla 3.17 muestra nuestros resultados para las rotaciones puras de los isotopólogos $^4\text{HeH}^3\text{He}^+$ y $^4\text{HeD}^3\text{He}^+$ al

nivel de teoría CASDT/cc-pVQZ.

Tabla 3.17: Frecuencias para las transiciones rotacionales puras en dos isotopólogos del HHe_2^+ . Valores en cm^{-1} .

$J' \rightarrow J''$	$^4\text{HeH}^3\text{He}^+$	$^4\text{HeD}^3\text{He}^+$
1 \rightarrow 0	5.48	5.51
2 \rightarrow 1	10.96	11.02
3 \rightarrow 2	16.43	16.53
4 \rightarrow 3	21.90	22.04
5 \rightarrow 4	27.37	27.53
6 \rightarrow 5	32.83	33.02
7 \rightarrow 6	38.28	38.51
8 \rightarrow 7	43.71	43.98
9 \rightarrow 8	49.14	49.44
10 \rightarrow 9	54.55	54.88

La carencia de datos experimentales no permite comparar los resultados de la Tabla 3.17, no obstante, gracias a los magníficos resultados de VPT2 en los iones $^3\text{HeH}^+$, $^3\text{HeD}^+$, $^4\text{HeD}^+$ y $^3\text{He}^4\text{He}^+$ podemos confiar en que la calidad asociada a los cálculos en los isotopólogos del HHe_2^+ es comparable.

Terminamos esta sección y el análisis de los sistemas iónicos de helio, esperando que nuestros resultados sean lo suficientemente alentadores para que en un futuro cercano se realicen cálculos más completos sobre este sistema.

3.2. En busca de sistemas neutros viables

Un número modesto pero nada despreciable de estudios teóricos proponen la viabilidad de estructuras neutras con He.^{113,114,137-140} Siendo el HHeF y HeBeO probablemente las estructuras más estudiadas y por ende mejor entendidas a la fecha. Las geometrías de los estados fundamentales del HHeF y HeBeO se encuentran en la Figura 3.5.

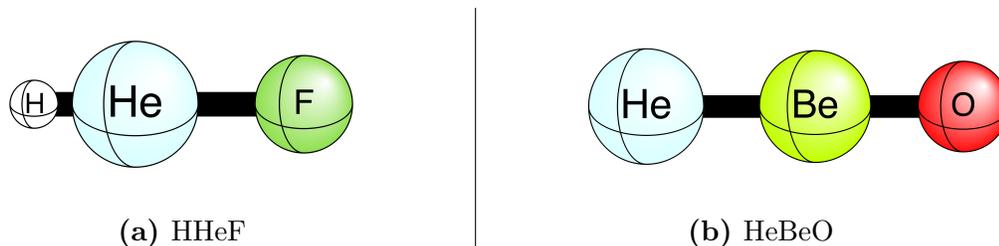


Figura 3.5: Representación esquemática para los sistemas HHeF y HeBeO . Los diversos análisis de frecuencias corroboran que ambas estructuras son mínimos dentro de sus respectivas superficies de energía potencial.

Lamentablemente, la mayor parte de los sistemas neutros descritos hasta este momento han resultado ser metaestables respecto a la disociación en sus componentes. Un cambio favorable en esta línea de investigación llegó con el reciente descubrimiento del Na_2He ,¹⁰³ compuesto que corroboró a la búsqueda de especies estables de He como un campo abierto y de interés donde la química cuántica debe jugar un papel importante. De hecho, previo a la síntesis del Na_2He , Dong et al. realizaron simulaciones computacionales que sustentaban la estabilidad de dicho compuesto.

A continuación presentamos de manera individual nuestros resultados para los sistemas HHeF y HeBeO .

3.2.1. Metodología teórica

Los cálculos de las estructuras del HHeF y el HeBeO fueron realizados de manera análoga a los de las especies iónicas, esto es, aproximando el resultado exacto no relativista mediante el aumento en el nivel de teoría y de la base de orbitales. No obstante, debido al aumento relativamente grande en el número de electrones no fue posible llegar a los niveles de ICC o de CAC.

En virtud de su confiabilidad, y tomando en cuenta los recursos de cómputo disponibles, las optimizaciones tanto del HHeF como el HeBeO estuvieron basadas en las metodologías de CA. Las optimizaciones y la respectiva evaluación de las frecuencias armónicas se realizaron mediante los niveles de teoría CASD y CASD(T) y bases aumentadas de Dunning aug-cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5$).

Una vez finalizada la optimización de la geometría, las estructuras generadas con los máximos niveles de teoría fueron la base para realizar extrapolaciones del LBC. Las extrapolaciones utilizaron las bases cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5$), pues de manera general,

valores del LBC adquiridos con este tipo de bases no muestran una diferencia substancial en las diferencias de energía con sus análogos que emplean a las bases aumentadas de Dunning.

Con el objetivo de evaluar la importancia de los altos órdenes de excitación, para el HHeF las contribuciones de CASDT y CASDT(C) se calcularon con las bases cc-pVQZ, mientras que las excitaciones cuádruples completas CASDTC se evaluaron con el conjunto de base cc-pVTZ. En el caso del HeBeO, el efecto de las excitaciones triples, y cuádruples perturbativas se calculó por medio de las bases cc-pVTZ, y finalmente las cuádruples completas se calcularon solamente con las bases cc-pVDZ.

Todas las optimizaciones de geometría fueron llevados a cabo con los programas CFOUR y PSI4. El estudio de los estados de transición del HHeF se realizó por medio de PSI4 y Q-Chem.³⁹ Los cálculos de las extrapolaciones del LBC se realizaron con los programas CFOUR y PSI4, acoplando a estos el uso de MRCC para tratar los métodos con alto grado de excitación CASDT, CASDT(C) y CASDTQC

3.2.2. HHeF

El número de electrones en estos sistemas dificulta el uso de IC en su implementación actual, por lo que todos nuestros cálculos están basados en la aproximación de CA. La Tabla 3.18 presenta los resultados de estructura estructura y estabilidad (D_e) del HHeF a los niveles CASD y CASD(T) con las bases aug-cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5$). Los valores de sus frecuencias armónicas, mismas que en cada caso fueron siempre positivas se exponen en la Tabla A.7 de nuestro primer apéndice.

A diferencia de los casos iónicos, al tratarse de un sistema con 12 electrones el cálculo de $(D_e)^{\text{LBC}}$ utilizando todos los órdenes de excitación es completamente inviable. Por lo

tanto, al igual que en el caso del HHe_2^+ , la energía de interacción del LBC se evaluó en base a un esquema aditivo con la siguiente estructura:

$$(D_e)^{\text{CASDTC/LBC}} = E_{\text{HF}}^{\text{LBC}} + \delta\text{CASD(T)} + \delta\text{CASDT} + \delta\text{CASDT(C)} + \delta\text{CASDTC}, \quad (3.7)$$

donde cada valor de cada δ se evaluó de manera análoga al de las ecuaciones 3.5 y 3.6. En este caso, solo el término $\delta\text{CASD(T)}$ fue extrapolado al LBC. Puesto que nuestros resultados en los sistemas iónicos no muestran una mejoría considerable asociado al uso de bases aumentadas, para la extrapolación se optó por utilizar las base cc-pVXZ. La base cc-pVQZ fue la elegida para evaluar la contribución de los métodos de CASDT y CASDT(C), mientras que para CASDTC la base fue cc-pVTZ.

Tabla 3.18: Datos de estabilidades relativas y estructura para el HHeF . Las energías de interacción se reportan en kcal mol^{-1} y las distancias en \AA .

	Base	$r_e(\text{H-He})$	$r_e(\text{He-F})$	D_e^a	D_e^b
CASD	aug-cc-pVDZ	0.79299	1.42692	26.488	159.894
	aug-cc-pVTZ	0.78175	1.41401	22.837	161.229
	aug-cc-pVQZ	0.77670	1.41325	21.844	161.279
	aug-cc-pV5Z	0.77540	1.41432	20.209	161.299
CASD(T)	aug-cc-pVDZ	0.82561	1.42684	21.965	156.163
	aug-cc-pVTZ	0.81091	1.41276	16.966	157.084
	aug-cc-pVQZ	0.80381	1.41098	15.778	157.088
	aug-cc-pV5Z	0.80142	1.41247	14.019	157.325
CASDTC/LBC [†]		—	—	13.637	156.282

$$D_e^a : \text{H} + \text{He} + \text{F} \longrightarrow \text{HHeF} \quad ; \quad D_e^b : \text{He} + \text{HF} \longrightarrow \text{HHeF}$$

[†]Para las extrapolaciones del LBC, se utilizaron las bases cc-pVXZ ($X = T, Q, 5$)

De la tabla anterior saltan a la vista las distancias de interacción $r_e(\text{H-He})$ y $r_e(\text{He-F})$, pues ambos parámetros pueden ser asociados a distancias típicas de enlace. Además,

un análisis de cargas de Mulliken indica una aparente interacción del tipo $\text{HHe}^+ \cdots \text{F}^-$, misma que puede visualizarse como una fuerza en la frontera de las interacciones iónicas.

No obstante, si ahora nos enfocamos al ámbito energético, todos los valores evaluados para D_e indican que el HHeF es altamente inestable. Si se consideran como productos de disociación $\text{He} + \text{HF}$, el HHeF se encuentra $156.282 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de sus componentes. En lo concerniente a su descomposición en los átomos individuales ($\text{H} + \text{He} + \text{F}$), la diferencia disminuye a $13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, cifra que aún indica una clara inestabilidad en el sistema. Es por tal motivo que pese a ser estructuralmente análogo al HArF ,¹⁰² es muy poco probable que esta estructura pueda ser detectada experimentalmente. Sin embargo, a manera de brindar una mejor respuesta a tal cuestión, es necesario discutir cuál es la profundidad del pozo de energía sobre el cual se encuentra este sistema.

Entonces, para conocer de manera cuantitativa cuan viable es una posible detección del HHeF es necesario considerar a sus ET. La evaluación de la energía de los ET del HHeF nos permitirá concluir si el pozo de energía es lo suficientemente profundo para permitir la existencia de este “compuesto” como una especie metaestable.

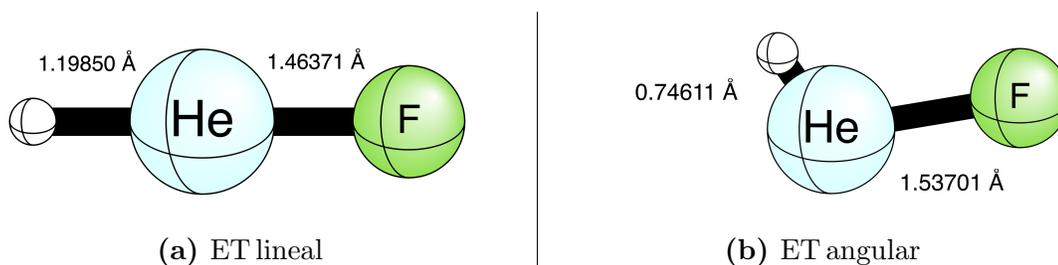


Figura 3.6: Estructuras de los estados de transición del HHeF evaluadas a nivel CASD/aug-cc-pV5Z. Ambas estructuras presentan solo una frecuencia imaginaria.

Es posible detectar dos ET para este sistema, uno lineal y otro angular, cuyas respectivas estructuras se exhiben en la Figura 3.6. La optimización de estos ET solo pudo

llevarse a cabo a nivel de teoría CASD/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q, 5$), debido a que para CASD(T) los programas Q-chem y PSI4 presentaron problemas de convergencia. A pesar de esta situación, nuestra discusión es válida gracias a que el método de CASD se considera lo suficientemente confiable. En la Figura 3.7 se encuentra una representación energética de los procesos de disociación del HHeF, en la misma se incluyen además los valores de ΔG_{298K} .

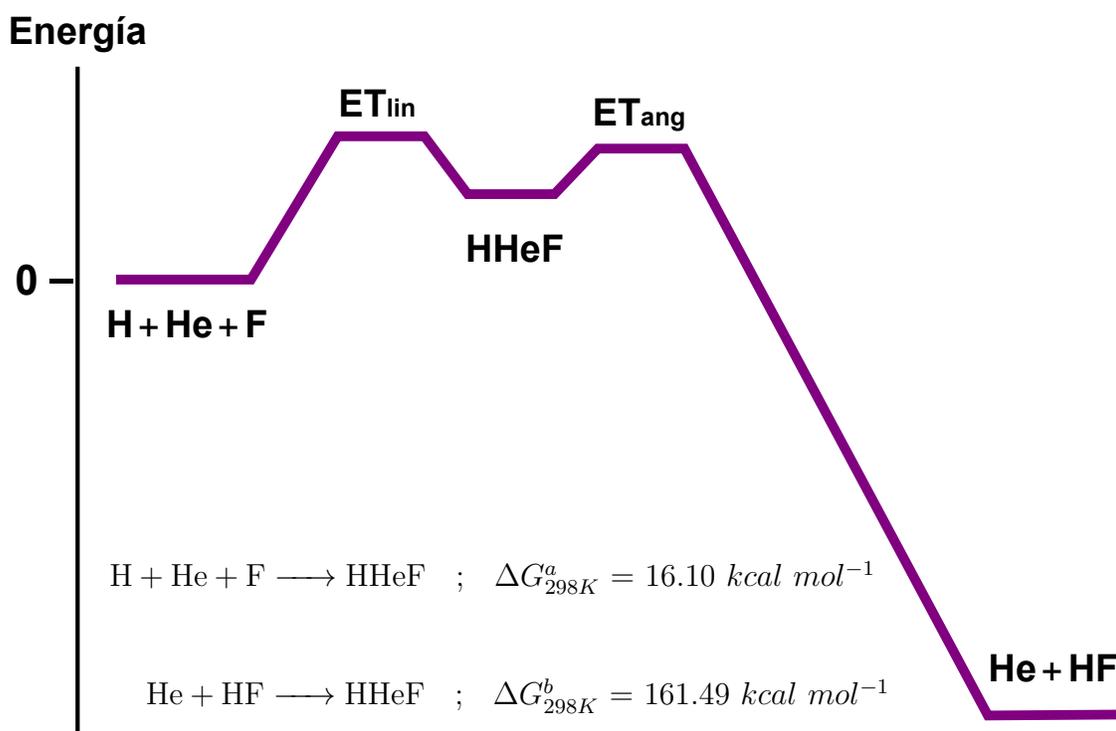


Figura 3.7: Esquema energético de los procesos de disociación del HHeF. La energía libre de Gibbs a 298 K para ambos procesos, evaluada al nivel de teoría CASD/aug-cc-pV5Z corrobora la metaestabilidad del sistema.

La evaluación de la profundidad del pozo de energía se calculó en una primera instancia como la diferencia de energías absolutas entre la estructura del HHeF respecto a los ET lineal (ET_{lin}) y el ET angular (ET_{ang}). Posteriormente, y para elucidar de manera más significativa cuán hondo es el pozo, tales diferencias de energía consideraron

los valores corregidos con la EPC. Todos los resultados se recopilan en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19: Profundidad del pozo de energía en el HHeF respecto a sus estados de transición. Los valores de ΔE implican diferencias en las energías absolutas, y ΔE^{EPC} son los datos corregidos con las EPC. Todos los valores se expresan en $kcal\ mol^{-1}$.

Base	$\Delta E_{(\text{ET}_{\text{lin}}-\text{HHeF})}$	$\Delta E_{(\text{ET}_{\text{lin}}-\text{HHeF})}^{\text{EPC}}$	$\Delta E_{(\text{ET}_{\text{ang}}-\text{HHeF})}$	$\Delta E_{(\text{ET}_{\text{ang}}-\text{HHeF})}^{\text{EPC}}$
aug-cc-pVTZ	12.078	7.668	7.011	5.406
aug-cc-pVQZ	13.280	8.826	6.771	5.145
aug-cc-pV5Z	13.559	9.107	6.616	4.972

Aun cuando se trata de un mínimo dentro de la SEP, los resultados de las Tablas 3.18 y 3.19 permiten concluir que el HHeF es una estructura cuya detección experimental será prácticamente imposible. Este resultado surge principalmente gracias a la magnitud estimada para la profundidad del pozo en el que se encuentra el HHeF, pues al contar con paredes menores a $10\ kcal\ mol^{-1}$, su descomposición por alguna de las vías indicadas en la Tabla 3.18 será extremadamente factible.

Terminaremos esta sección argumentando que pese a ser un sistema en extremo interesante, y proporcionarnos ciertos indicios sobre como encontrar entornos favorables para estabilizar átomos de He, es claro que el HHeF no es un punto de partida adecuado para encontrar sistemas neutros con este elemento.

3.2.3. HeBeO

El último sistema con átomos de helio que analizaremos es el HeBeO, donde una vez más, los resultados fueron obtenidos con la aproximación de CA. Los resultados para la distancia $r_e(\text{He}-\text{Be})$ y las respectivas D_e y D_0 para este sistema se sintetizan en la Tabla 3.20. Las frecuencias armónicas permiten demostrar que se trata de un mínimo sobre su SEP (ver Tabla A.7).

Tabla 3.20: Datos de estabilidad relativa y estructura para el HeBeO. Las energías se reportan en $kcal\ mol^{-1}$ y las distancias en Å.

	Base	$r_e(\text{He}-\text{Be})$	D_e^a	D_e^b	D_0^b
CASD	aug-cc-pVDZ	1.57179	-87.814	-4.896	-3.519
	aug-cc-pVTZ	1.50193	-106.412	-6.812	-5.140
	aug-cc-pVQZ	1.49428	-105.564	-6.321	-4.932
	aug-cc-pV5Z	1.50768	-106.911	-6.402	-4.612
CASD(T)	aug-cc-pVDZ	1.57306	-93.724	-4.503	-3.092
	aug-cc-pVTZ	1.50591	-114.068	-6.492	-4.778
	aug-cc-pVQZ	1.49333	-113.542	-6.125	-4.769
	aug-cc-pV5Z	1.50344	-115.017	-5.815	-4.399
CASDTC/LBC [†]		—	-116.623	-5.667	—

$D_e^a : \text{He} + \text{Be} + \text{O} \longrightarrow \text{HeBeO}$; $D_e^b, D_0^b : \text{He} + \text{BeO} \longrightarrow \text{HeBeO}$

[†]Para las extrapolaciones del LBC, se utilizaron las bases cc-pVXZ ($X = T, Q, 5$).

Los valores del LBC para este compuesto se evaluaron siguiendo la ecuación 3.7 tal como en el caso del HHeF con una sutil diferencia, misma que se encuentra en la evaluación de la contribución de los métodos de CASDT y CASDT(C), donde el conjunto de base utilizado fue cc-pVTZ, mientras que para el cálculo CASDTC la base fue cc-pVDZ.

Una vez más llama la atención el valor de la distancia de interacción $r_e(\text{He}-\text{Be})$, pues justo como en el caso del HHeF, este parámetro es comparable con una distancia característica de enlace. Enfocándonos ahora en lo realmente importante de este sistema que son sus valores de D_e y D_0 , podemos ver como todos los resultados son bastante alentadores debido a que ambos procesos de disociación respecto a sus componentes muestran al HeBeO como un sistema estable. De hecho, los valores de D_e^b y D_0^b para el proceso: $\text{He} + \text{BeO} \longrightarrow \text{HeBeO}$ pueden situarse en el rango energético de los puentes de hidrógeno, entonces justo como en el HHeF nuevamente encontramos una fuerza de interacción que se encuentra dentro de los límites de las interacciones no covalentes.

Son justamente resultados energéticos similares a los que apreciamos en el HeBeO los que han motivado a Zou et al.,¹⁴¹ a proponer la necesidad de definir una nueva clase de interacciones débiles exclusivas para los gases nobles.

En este punto de la discusión es evidente que los resultados energéticos respaldan al HeBeO como una estructura bastante viable para su detección; a pesar de ello no sería prudente dar una conclusión en este momento. Un punto fundamental a considerar es que de momento estamos tratando con una molécula aislada, por ello, es necesario observar como se comporta la energía de interacción He–BeO una vez que se comienza a formar la red de BeO. Entonces, debido a la alta cohesión asociada a las redes cristalinas, decidimos realizar un cálculo adicional donde consideramos la interacción del dímero respecto al proceso de disociación siguiente:



La evaluación de los valores de D_e y D_0 asociados a la disociación mostrada en la ecuación 3.8, se realizó en base a la optimización y el correspondiente análisis de frecuencias a nivel CASD(T)/cc-pVTZ para ambos dímeros. Debido a que se trata solo de un cálculo descriptivo, no fuimos más inquisitivos en cuanto al uso de niveles de teoría superiores para este proceso. Las estructuras optimizadas para los dímeros de HeBeO y BeO se muestran en la Figura 3.8. En ambos casos todas las frecuencias armónicas fueron positivas. Los valores para las energías de interacción de este proceso son:

- $(D_e)^{(\text{HeBeO})_2} = -2.577 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- $(D_0)^{(\text{HeBeO})_2} = -1.166 \text{ kcal mol}^{-1}$.

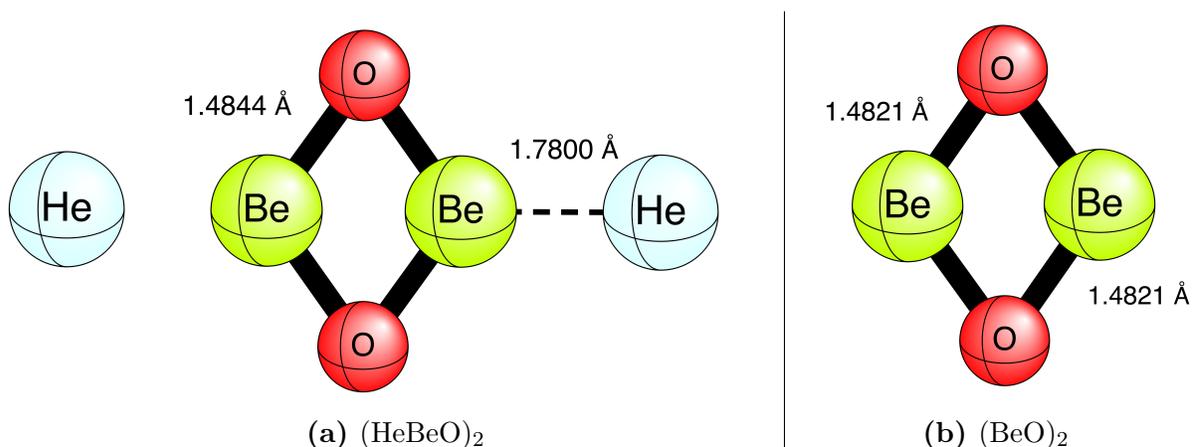


Figura 3.8: Estructuras optimizadas a nivel de teoría CASD(T)/cc-pVTZ para los dímeros de HeBeO y BeO.

De los resultados obtenidos para $(D_e)^{(\text{HeBeO})_2}$ y $(D_0)^{(\text{HeBeO})_2}$ notamos que pese al inquestionable descenso en la energía de amarre. He–BeO, esta aún es comparable con una interacción débil tipo puente de hidrógeno. Pero, para saber de manera inequívoca si la energía de unión entre los átomos de He con el BeO continuará disminuyendo a medida que la red cristalina se extienda es necesario realizar simulaciones donde se considere un número sustancial de átomos.

Independientemente de toda especulación, estos resultados son lo suficientemente estimulantes para continuar con la búsqueda de especies neutras y estables de He. Desde luego, en una primera instancia lo ideal sería modificar el entorno químico del HeBeO a manera de generar estructuras energéticamente más favorables. Vale la pena comentar que actualmente ciertos grupos de investigación ya han propuesto sistemas novedosos tras modificar el entorno del HeBeO o directamente considerando el uso del Be en un ambiente diferente, en este aspecto podemos mencionar como ejemplos estructuras tales como el H_3BOBeHe ¹³⁷ y el HeBeCN_2 .¹⁴²

Interacción metano-agua

Ahora que ya se han abordado de manera general sistemas no covalentes sencillos, en este capítulo se analiza y responde una duda relacionada a una práctica común al análisis de las SEP asociadas a estos.

Es generalmente aceptado y por ende así reportado en la literatura de las interacciones no covalentes, que debido a su magnitud, estas interacciones débiles no afectan de manera significativa la estructura de los fragmentos moleculares involucrados en la formación de los complejos. Desde luego, al no realizar la optimización para cada uno de los puntos analizados dentro de una SEP, las demandas computacionales asociadas a esta clase de estudios se simplifican enormemente. No obstante, previo al desarrollo de esta investigación, no existía ningún trabajo publicado donde se respaldara de manera cuantitativa el uso de tal aproximación.

Dentro de la amplia gama de sistemas no covalentes de interés, una ventaja inherente al conformado por las moléculas de metano y agua, mismo que no solo puede ser considerado como la interacción hidrofóbica más simple,¹⁴³ sino además como el puente de hidrógeno C–H más sencillo,^{144,145} lo cual explica la gran cantidad de trabajo alrededor de trabajo alrededor de esta interacción.^{146–157} Una relevancia adicional de los hidratos de metano-agua, es que estos se encuentran profusamente esparcidos en los fondos oceánicos, así como en los subsuelos árticos y antárticos. Entonces, una eventual fuga del metano hacia la atmósfera plantearía problemas ambientales de proporciones globales dado su efecto como un potente gas de efecto invernadero.²⁴

Sin embargo, pese a todo el interés que despierta este sistema, a la fecha no existía

referencia alguna que se abocara exclusivamente a la cuantificación tanto estructural como energética, asociada a las distorsiones experimentadas por los monómeros tras la formación del complejo.

Con el fin de obtener una respuesta definitiva acerca de la magnitud y efectos de dichas distorsiones, en este trabajo se utilizaron diferentes niveles de teoría y finalmente, para no dejar lugar a incertidumbres el APF.¹⁵⁸ A grandes rasgos podemos decir que nuestros cálculos están centrados en la optimización de los parámetros geométricos del complejo, para así realizar comparaciones pertinentes entre estructuras totalmente optimizadas y aquellas donde la conformación de los monómeros permanece fija. En las siguientes secciones se describen la metodología adoptada y los resultados correspondientes a este estudio.

4.1. Metodología teórica

La parte central de este proyecto es obtener valores consistentes y confiables, que permitan examinar las repercusiones ligadas a las distorsiones geométricas en los monómeros de un complejo no covalente una vez que este se forma. Por esta razón, la optimización de ambos fragmentos así como del sistema metano-agua fue una tarea fundamental.

Nuestro primer conjunto de optimizaciones involucró cálculos a los niveles de teoría de CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$). En una segunda instancia hemos realizado una optimización al LBC, misma que fue llevada a cabo generando una derivada numérica basada en la energía. Tal clase de gradientes pueden construirse gracias al método de diferencias finitas respecto al desplazamiento de los átomos dentro de un sistema molecular dado. La expresión para calcular la energía de cada una de las estructuras requeridas durante este proceso es consistente con el APF, y para este problema en particular presenta la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{LBC}} = & E_{\text{HF}}^{\text{LBC}} + \Delta_{\text{core}} + \delta\text{MP2} + \delta\text{CASD} + \delta\text{CASD}(\text{T}) \\ & + \delta\text{CASDT} + \delta\text{CASDT}(\text{C}). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Para la extrapolación del LBC se utilizaron las bases de Dunning cc-pVXZ ($X = Q, 5, 6$). Dentro de la expresión 4.1, el término $E_{\text{HF}}^{\text{LBC}}$ utilizó el esquema ya mencionado de Feller 2.48, mientras que los términos δMP2 , δCASD y $\delta\text{CASD}(\text{T})$, se calcularon con ayuda de la ecuación propuesta por Helgaker para la correlación 2.49:

$$E_{\text{AC}}^{\text{cc-pVXZ}} = E_{\text{HF}}^{\text{LBC}} + ae^{-bX} \quad (X = Q, 5, 6)$$

$$E_{\text{corr}}^{\text{cc-pVXZ}} = E_{\text{corr}}^{\text{LBC}} + aX^{-3} \quad (X = 5, 6)$$

Durante la optimización numérica de cada sistema, Δ_{core} se calculó como la diferencia de energía entre cálculos de tipo CASD(T)/cc-pCVQZ con core fijo (electrones en orbitales tipo 1s para oxígeno y carbono no son excitados), y el cálculo considerando activos a todos los electrones. Los resultados para los cálculos de CA con excitaciones triples completas CASDT⁹⁷ y cuádruples no iterativas CASDT(C)⁹⁸ se introducen solo de manera aditiva, esto es, sumando la diferencia de energía entre el cálculo CASDT o CASDT(C) y la asociada al nivel de teoría precedente inmediato, considerando en ambos casos bases cc-pVTZ (de manera análoga a las ecs. 3.5 y 3.6).

Las energías finales del APF para cada estructura, se obtienen luego de la incorporación de los términos auxiliares Δ_{CDBO} y Δ_{rel} a la expresión 4.1. Por lo tanto, la expresión para la energía del APF es:

$$\Delta E^{\text{APF}} = \Delta E^{\text{LBC}} + \Delta_{\text{CDBO}} + \Delta_{\text{rel}}. \quad (4.2)$$

En la ecuación 4.2, los términos Δ_{CDBO} y Δ_{rel} fueron calculados con los niveles de teoría CASD/aug-cc-pVQZ y CASD(T)/cc-pCVQZ respectivamente.

Todas las optimizaciones iniciales a nivel CASD(T), así como las que involucraron altos órdenes de excitación y los términos auxiliares, esto es, CASDT y CASDT(C), Δ_{CDBO} y Δ_{rel} fueron calculados con el programa de estructura electrónica CFOUR.³⁵ El programa Molpro³⁶ fue utilizado para todos los cálculos de CASD(T) dentro de las optimizaciones del LBC. Como se mencionó en el capítulo anterior, es posible utilizar de manera conjunta a estos programas, pues para un método y base dados, los resultados entre ellos divergen aproximadamente en solo $10^{-9}u.a.$ Finalmente, la construcción del gradiente mediante diferencias finitas fue realizada con el algoritmo incorporado en el código del programa PSI4.³⁷

4.2. Optimización de los monómeros

Dejando de lado toda polémica, sostenemos que la mejor manera de poner a prueba una teoría científica, es realizando su comparación directa con los experimentos pertinentes. En el ámbito de la química cuántica tal situación prevalece, y por ende una parte elemental de este estudio fue validar la exactitud de nuestros cálculos a través de su cotejo con datos experimentales.

En virtud de que la obtención experimental directa de energías absolutas para todo sistema molecular es una tarea imposible, en una primera instancia, la fiabilidad de nuestros resultados está basada en su comparación con datos estructurales experimentales y teóricos previamente reportados en la literatura.

De manera específica, y con el fin de incorporar datos experimentales que ratificaran esta investigación, aunque nosotros solo calculamos valores para los parámetros geométricos de equilibrio (r_e), decidimos llevar a cabo su confrontación con los valores “experimentales” r_0 . Por lo tanto, mediante estas comparaciones se confirmó la calidad de nuestros resultados para los distintos niveles de teoría considerados.

La Tabla 4.1 muestra diversos datos teóricos y experimentales para las geometrías de equilibrio de las moléculas de CH₄ y H₂O. En dicha tabla, la exactitud reportada es necesaria para establecer de manera confiable las diferencias estructurales una vez formado el complejo.

Tabla 4.1: Comparación de los parámetros de equilibrio para el CH₄ y H₂O a los niveles de teoría CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$) y al CASDT(C)/LBC, respecto a cantidades previamente reportadas. Las longitudes de enlace se expresan en Å y los ángulos en grados.

Agua		
r_{OH}	θ_{HOH}	Comentario
0.95781(03)	104.4776(19)	Experimental, Hoy et al. ¹⁵⁹
0.95785(3)	104.542(9)	Experimental, Jensen et al. ¹⁶⁰
0.9716257	104.69	Estructura efectiva vibracional del estado fundamental, Kuchitsu et al. ¹⁶¹
0.95785	104.500	Estructura de equilibrio adiabática, Császár et al. ¹⁶²
0.95777	104.483	Valores obtenidos de constantes rotacionales, Császár et al. ¹⁶²
0.96158	104.17964	Este trabajo, CASD(T)/aug-cc-pVTZ [†]
0.95893	104.36467	Este trabajo, CASD(T)/aug-cc-pVQZ [†]
0.95778	104.56695	Este trabajo, CASDT(C)/LBC [‡]
Metano		
r_{CH}	θ_{HCH}	Comentario
1.0858(10)		Experimental, Gray et al. ¹⁶³
1.0870(07)		Experimental, Hirota. ¹⁶⁴
	109.47122	Ángulo de un tetraédro regular, Brittin. ¹⁶⁵
1.08991	109.47122	Este trabajo, CASD(T)/aug-cc-pVTZ [†]
1.08824	109.47122	Este trabajo, CASD(T)/aug-cc-pVTZ [†]
1.08616	109.47122	Este trabajo, CASDT(C)/LBC [‡]

[†]Optimización con CFOUR. [‡]Optimización vía la ecuación 4.1.

Luego de revisar los resultados de la Tabla 4.1, observamos que los valores obtenidos con nuestros cálculos para los parámetros geométricos del CH₄ y H₂O concuerdan de manera satisfactoria tanto con los resultados experimentales, así como teóricos disponibles en la bibliografía. Esta excelente concordancia que incluye a los análisis del LBC, indica verazmente que la metodología propuesta para realizar tales optimizaciones es altamente confiable. Las comparaciones anteriores terminan siendo fundamentales para nuestro trabajo en el complejo, ya que al no existir geometrías experimentales para el mismo, no es posible realizar un símil equivalente al de los monómeros. Así pues, estos resultados permiten sustentar nuestras conclusiones para el sistema CH₄ ··· H₂O.

4.3. Superficie de energía potencial del complejo metano-agua

En el año de 2015 Cappelletti et al.¹⁵⁶ reportaron los últimos datos experimentales disponibles para esta interacción. En su trabajo, y a manera de tener una mejor racionalización de sus resultados, los autores se valieron de estudios teóricos basados en la metodología de CASD(T). Dentro de las estructuras estudiadas por Cappelletti et al., una serie importante de las mismas surge de la rotación de la molécula de H₂O alrededor de uno de los planos σ_v del CH₄, este proceso termina generando en cada paso un complejo de simetría C_s .

Puesto que explorar de manera completa la SEP de la interacción metano-agua optimizando en todo punto al sistema, habría implicado una tarea titánica, decidimos enfocarnos en una sección pequeña pero bien definida dentro de la misma. Finalmente, se determinó que la porción a estudiar de la SEP fuera análoga a la previamente mencionada en la investigación de Cappelletti. Tal selección brindó diversos beneficios, entre ellos es que permitió una comparación directa con sus resultados. La Figura 4.1 muestra la geometría para diversos puntos sobre esta porción de la SEP.

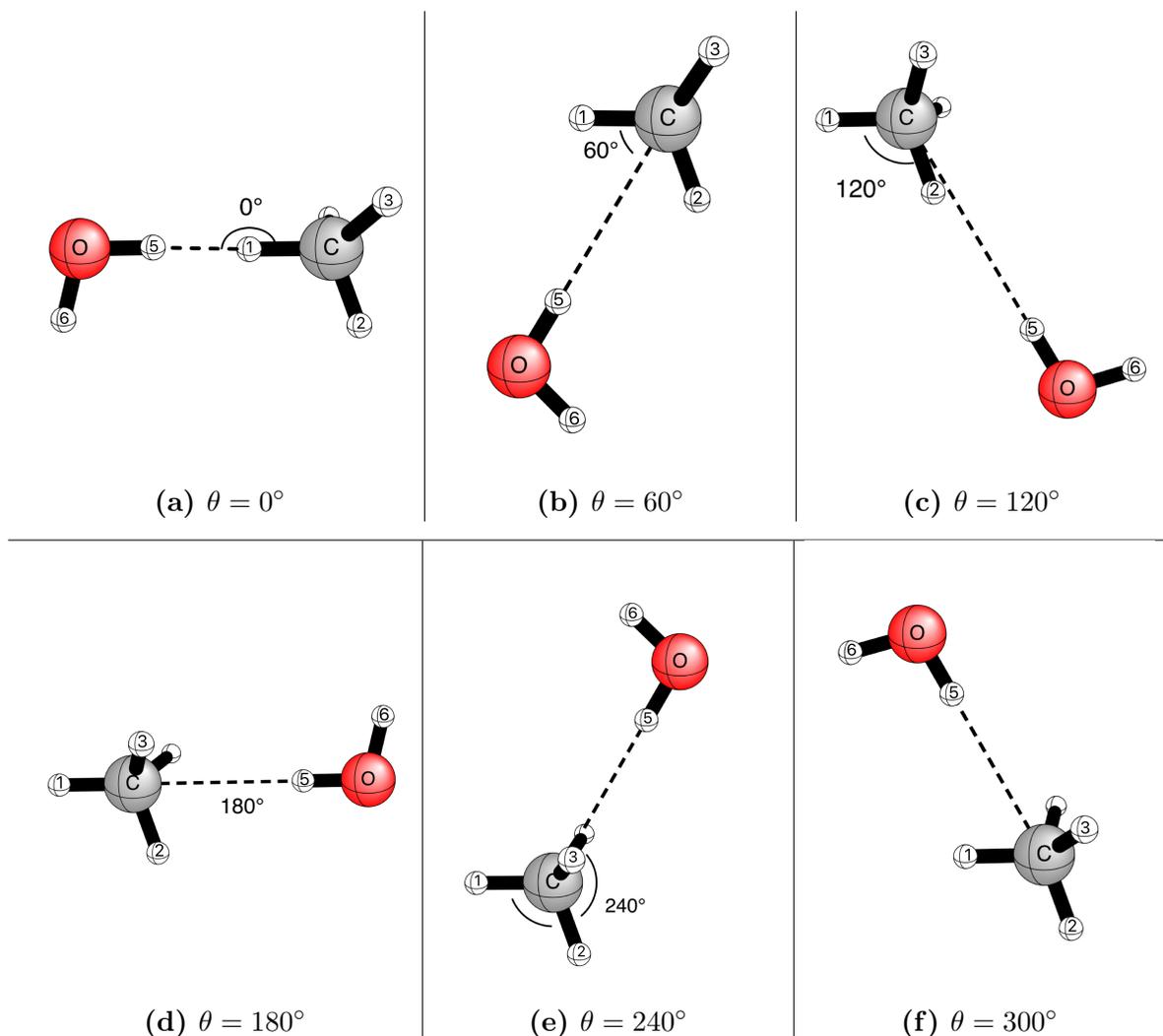


Figura 4.1: Estructura para seis conformaciones diferentes en la sección analizada de la SEP del complejo metano-agua. El ángulo θ se define como el ángulo de rotación entre el enlace C–H₁ y el eje internuclear C–O.

Al igual que en el caso de los monómeros, las optimizaciones iniciales involucraron cálculos de CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$). Una vez optimizada cada una de las estructuras del complejo, la manera de cuantificar D_e siguió la aproximación de la supermolécula:⁷

$$D_e = E_{(\text{CH}_4 \cdots \text{H}_2\text{O})} - E_{\text{CH}_4} - E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.3)$$

La curva de interacción para la primer serie de optimizaciones del complejo a nivel CASD(T)/cc-pVTZ se presenta en la Figura 4.2. Aunque los puntos denotados con las etiquetas “A”, “B” y “C”, esto es, las estructuras a 281, 176 y 49 grados respectivamente aparentan ser mínimos, el posterior análisis de frecuencias demuestra que solo la geometría a 281° (punto “A”) es un mínimo dentro de este fragmento de la SEP. Por su parte, los puntos “B” y “C” presentan sendas frecuencias imaginarias y de hecho, es la estructura a 281° quien concuerda con el mínimo global de la SEP previamente reportado en diversos artículos.^{150–153,155}

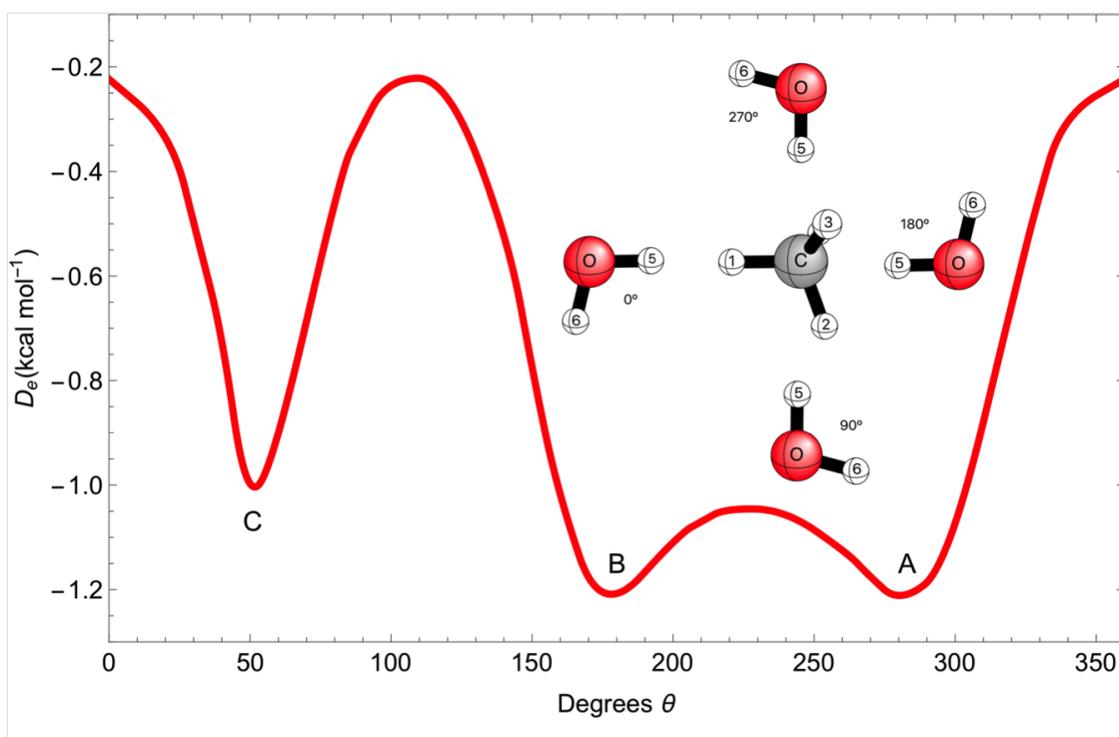


Figura 4.2: Curva para la energía de interacción (D_e) en el complejo metano-agua, a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pVTZ. Toda estructura posee simetría C_s .

Debido a que se trata solo del análisis de una pequeña porción de la SEP, sabíamos que considerar puntos adicionales y representativos era importante a manera de generar un mejor entendimiento de esta interacción. Por este motivo, adicionamos a nuestro

trabajo la estructura del mínimo secundario de la SEP de este complejo. La Figura 4.3 muestra de manera cualitativa, la geometría de los mínimos global y secundario.

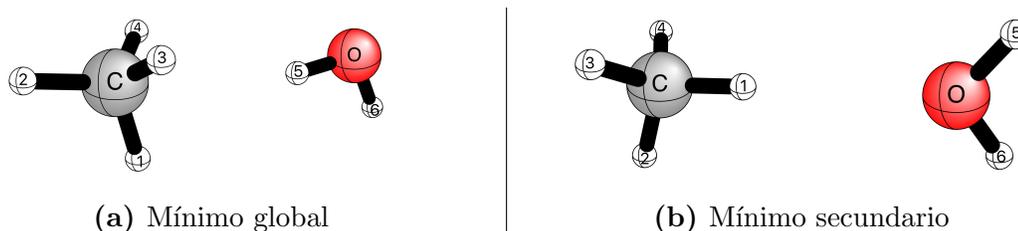


Figura 4.3: Representación gráfica para los mínimos global y secundario dentro de la SEP. Ambas estructuras poseen simetría C_s .

Aunque el mínimo secundario no se considera dentro de nuestra exploración inicial de la SEP, su estructura se encuentra bien identificada y reportada en trabajos previos como los de Akin-Ojo¹⁵¹ y Qu.¹⁵⁵ Entonces, tomando como base dichas referencias, un par de optimizaciones fueron realizadas para los niveles de teoría CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$) sobre la estructura del mínimo secundario.

Si bien fueron 27 las estructuras completamente optimizadas a nivel CASD(T)/cc-pVTZ, por simplicidad en la Tabla 4.2 solo mostramos la energía de interacción, los parámetros geométricos y la magnitud relativa de las distorsiones para los puntos “A”, “B”, “C” y del mínimo secundario. El resto de los resultados tanto para las distorsiones, así como para la geometría de cada uno de los puntos se anexan en las Tablas B.1 y B.2 del apéndice B. Todas las distorsiones a este nivel de teoría muestran que para todos los casos estas tienden a ser bastante modestas. En el metano por ejemplo, los cambios en las longitudes de enlace son siempre menores a 0.001 \AA , mientras que en sus ángulos la mayor variación es de apenas 1.14° (para $\theta = 150.7^\circ$). Para la molécula de agua, los cambios respecto a su geometría de equilibrio son aún menores, pues las distorsiones se encuentran en el rango de $10^{-4} - 10^{-5} \text{ \AA}$ para sus longitudes de enlace, mientras que en el ángulo HOH estas son menores a 0.1° .

4.3 Superficie de energía potencial del complejo metano-agua

Tabla 4.2: Valores optimizados para las distorsiones y energías de interacción para cuatro estructuras representativas dentro de la SEP (CASD(T)/aug-cc-pVTZ). Las longitudes de enlace se expresan en Å y los ángulos en grados.

$\theta = 48.7$; $r_{C-O} = 3.60147$ $D_e = -0.983 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 175.8$; $r_{C-O} = 3.47129$ $D_e = -1.207 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.09072$	$\delta = 0.00081$	$r_{CH_1} = 1.08951$	$\delta = -0.00040$
$r_{CH_2} = 1.09153$	$\delta = 0.00162$	$r_{CH_2} = 1.09068$	$\delta = 0.00077$
$r_{CH_3} = 1.08953$	$\delta = -0.00038$	$r_{CH_3} = 1.09099$	$\delta = 0.00108$
$r_{CH_4} = 1.08953$	$\delta = -0.00038$	$r_{CH_4} = 1.09099$	$\delta = 0.00108$
$A_{H_1CH_2} = 110.529$	$\delta = 1.058$	$A_{H_1CH_2} = 109.200$	$\delta = -0.271$
$A_{H_1CH_3} = 109.247$	$\delta = -0.225$	$A_{H_1CH_3} = 109.071$	$\delta = -0.400$
$A_{H_2CH_3} = 109.044$	$\delta = -0.427$	$A_{H_2CH_3} = 109.757$	$\delta = 0.285$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96198$	$\delta = 0.00040$	$r_{OH_5} = 0.96208$	$\delta = 0.00050$
$r_{OH_6} = 0.96157$	$\delta = -0.00001$	$r_{OH_6} = 0.96159$	$\delta = 0.00002$
$A_{H_5OH_6} = 104.362$	$\delta = 0.182$	$A_{H_5OH_6} = 104.267$	$\delta = 0.088$
$\theta = 281.1$; $r_{C-O} = 3.47749$ $D_e = -1.211 \text{ kcal mol}^{-1}$		Min. sec. ; $r_{C-O} = 3.67737$ $D_e = -0.787 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.09096$	$\delta = 0.00105$	$r_{CH_1} = 1.08990$	$\delta = -0.00001$
$r_{CH_2} = 1.08951$	$\delta = -0.00040$	$r_{CH_2} = 1.09058$	$\delta = 0.00067$
$r_{CH_3} = 1.09087$	$\delta = 0.00096$	$r_{CH_3} = 1.09052$	$\delta = 0.00061$
$r_{CH_4} = 1.09087$	$\delta = 0.00096$	$r_{CH_4} = 1.09052$	$\delta = 0.00061$
$A_{H_1CH_2} = 109.091$	$\delta = -0.380$	$A_{H_1CH_2} = 109.642$	$\delta = 0.171$
$A_{H_1CH_3} = 109.832$	$\delta = 0.361$	$A_{H_1CH_3} = 109.690$	$\delta = 0.218$
$A_{H_2CH_3} = 109.109$	$\delta = -0.362$	$A_{H_2CH_3} = 109.249$	$\delta = -0.222$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96206$	$\delta = 0.00048$	$r_{OH_5} = 0.96173$	$\delta = 0.00015$
$r_{OH_6} = 0.96159$	$\delta = 0.00001$	$r_{OH_6} = 0.96173$	$\delta = 0.00015$
$A_{H_5OH_6} = 104.265$	$\delta = 0.086$	$A_{H_5OH_6} = 104.261$	$\delta = 0.081$

Luego de encontrar las estructuras más representativas dentro de nuestra sección delimitada de la SEP, se llevó a cabo una segunda optimización pero ahora a nivel CASD(T)/cc-pVQZ solo para los puntos “A”, “B” y “C”. El valor de D_e para el resto de estructuras ($\theta \neq 281^\circ, 176^\circ, 49^\circ$) terminaron evaluandose mediante cálculos simples de energía. La Figura 4.4 muestra los resultados para D_e obtenidos mediante este segundo proceso de optimización.

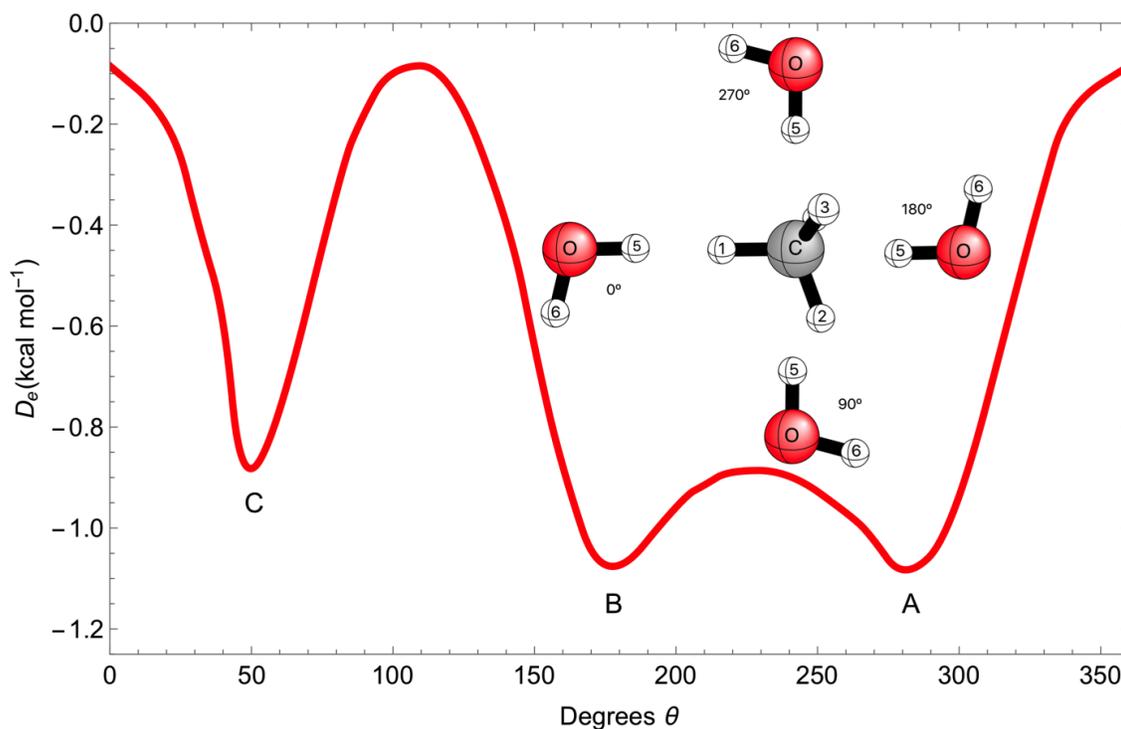


Figura 4.4: Curva para la energía de interacción (D_e) en el complejo metano-agua, a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pVQZ. Aunque la tendencia básicamente es la misma que para el conjunto de base aug-cc-pVTZ, en esta gráfica podemos observar como el aumento en la base disminuye el error de superposición de la base de orbitales.

La Tabla 4.3 muestra los datos correspondientes nuestra segunda exploración de la SEP, donde una vez más el mínimo secundario se considera a manera de complementar nuestro estudio.

4.3 Superficie de energía potencial del complejo metano-agua

Tabla 4.3: Energías de interacción y magnitud de las distorsiones para las geometrías de los puntos “A”, “B”, “C” y el mínimo secundario (CASD(T)/aug-cc-pVQZ). Las longitudes están en Å y los ángulos en grados.

$\theta = 46.8$; $r_{C-O} = 3.58989$ $D_e = -0.865 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 175$; $r_{C-O} = 3.47225$ $D_e = -1.075 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.08897$	$\delta = 0.00073$	$r_{CH_1} = 1.08785$	$\delta = -0.00039$
$r_{CH_2} = 1.08991$	$\delta = 0.00167$	$r_{CH_2} = 1.08902$	$\delta = 0.00078$
$r_{CH_3} = 1.08789$	$\delta = -0.00035$	$r_{CH_3} = 1.08933$	$\delta = 0.00109$
$r_{CH_4} = 1.08789$	$\delta = -0.00035$	$r_{CH_4} = 1.08933$	$\delta = 0.00109$
$A_{H_1CH_2} = 110.506$	$\delta = 1.034$	$A_{H_1CH_2} = 109.192$	$\delta = -0.279$
$A_{H_1CH_3} = 109.273$	$\delta = -0.198$	$A_{H_1CH_3} = 109.055$	$\delta = -0.416$
$A_{H_2CH_3} = 109.038$	$\delta = -0.434$	$A_{H_2CH_3} = 109.770$	$\delta = 0.299$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.95945$	$\delta = 0.00052$	$r_{OH_5} = 0.95959$	$\delta = 0.00066$
$r_{OH_6} = 0.95891$	$\delta = -0.00002$	$r_{OH_6} = 0.95891$	$\delta = -0.00002$
$A_{H_5OH_6} = 104.561$	$\delta = 0.196$	$A_{H_5OH_6} = 104.462$	$\delta = 0.098$
$\theta = 281.4$; $r_{C-O} = 3.47212$ $D_e = -1.083 \text{ kcal mol}^{-1}$		Min. sec. ; $r_{C-O} = 3.69656$ $D_e = -0.707 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.08940$	$\delta = 0.00116$	$r_{CH_1} = 1.08824$	$\delta = 0.00000$
$r_{CH_2} = 1.08785$	$\delta = -0.00039$	$r_{CH_2} = 1.08887$	$\delta = 0.00063$
$r_{CH_3} = 1.08916$	$\delta = 0.00092$	$r_{CH_3} = 1.08882$	$\delta = 0.00058$
$r_{CH_4} = 1.08916$	$\delta = 0.00092$	$r_{CH_4} = 1.08882$	$\delta = 0.00058$
$A_{H_1CH_2} = 109.035$	$\delta = -0.436$	$A_{H_1CH_2} = 109.643$	$\delta = 0.172$
$A_{H_1CH_3} = 109.127$	$\delta = -0.344$	$A_{H_1CH_3} = 109.685$	$\delta = 0.214$
$A_{H_2CH_3} = 109.855$	$\delta = 0.384$	$A_{H_2CH_3} = 109.253$	$\delta = -0.218$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.95959$	$\delta = 0.00066$	$r_{OH_5} = 0.95907$	$\delta = 0.00014$
$r_{OH_6} = 0.95891$	$\delta = -0.00002$	$r_{OH_6} = 0.95907$	$\delta = 0.00014$
$A_{H_5OH_6} = 104.464$	$\delta = 0.099$	$A_{H_5OH_6} = 104.435$	$\delta = 0.070$

Tras analizar y comparar los resultados para ambos niveles de teoría, es bastante claro que para todos los casos examinados, la magnitud de las distorsiones es bastante consistente. Para las cuatro estructuras optimizadas, notamos que en el CH₄ las distorsiones en los enlaces y ángulos son cercanas a 10⁻³ Å y menores a 1.1° respectivamente. Hablando ahora de la molécula de H₂O, al igual que con las bases aug-cc-pVTZ, todo cambio estructural es prácticamente nulo. Esta tendencia puede ser considerada como un primer argumento a favor de no considerar la optimización para cada uno de los puntos cuando se analiza una SEP.

Antes de finalizar esta sección comenzaremos a analizar los valores para D_e . Como podemos apreciar gracias a las gráficas de interacción (Figs. 4.2 y 4.4) y los valores de D_e en las Tablas 4.2 y 4.3, la magnitud de la energía de interacción disminuye al aumentar el tamaño de la base de orbitales. La razón para tal comportamiento en la magnitud de D_e , tal como lo expresan Capelletti et al.,¹⁵⁶ es que todas las energías para los cálculos CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$), denotan una sobreestimación de D_e debida al error de superposición de la base de orbitales (ESBO).

Pese a la aparente presencia del ESBO, nuestros cálculos basados en el APF, los cuales se consideran en la siguiente sección, los resultados no consideran corrección alguna para el mismo. Lo anterior se justifica basándonos en trabajos como los de Alvarez-Idaboy y Galano,¹⁶⁶ donde se demuestra que no existe una diferencia substancial entre diferencias de energía considerando valores corregidos por el ESBO, y las correspondientes a valores que has sido extrapolados al LBC.

4.4. Análisis del punto focal aplicado al mínimo global

El APF fue la herramienta que nos permitió responder de manera inequívoca, cuan importante es el considerar o excluir a las distorsiones estructurales dentro de un sistema no covalente cuando se estudia su SEP. Debido a que se trata del punto más importante asociado a la interacción $\text{CH}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$, nuestro APF estuvo centrado en el estudio del mínimo global de la SEP de este complejo.

La Figura 4.5 presenta la geometría del mínimo global evaluada a nivel de teoría CASDT(C)/LBC. Recordemos que esta estructura ha sido generada mediante un gradiente numérico basado en la energía, donde cada punto sigue la ecuación 4.1. Las coordenadas cartesianas para esta estructura están disponibles en la Tabla B.3.

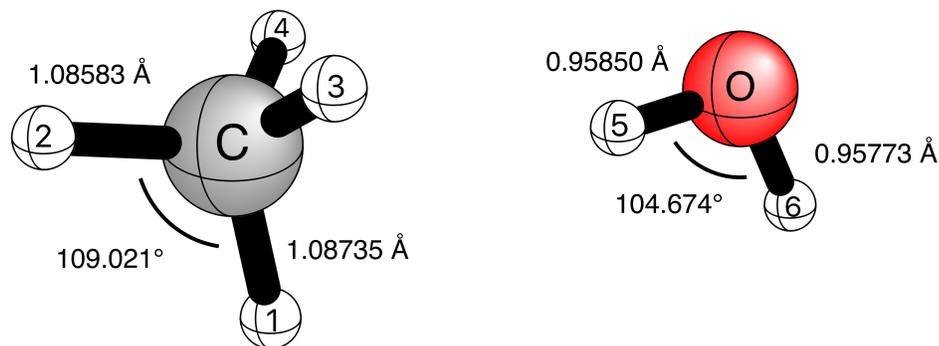


Figura 4.5: Geometría completamente optimizada al nivel CASDT(C)/LBC para el mínimo global. La estructura es consistente con nuestros cálculos a los niveles de teoría CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$).

A manera de demostrar que efectivamente nos encontramos en un mínimo dentro de la SEP, como en cualquier cálculo de estructura electrónica realizar el respectivo análisis de frecuencias fue una tarea fundamental. Al igual que para el proceso de optimización de la geometría a nivel de teoría CASDT(C)/LBC, el hessiano requerido para conocer a las frecuencias armónicas con el mismo grado de exactitud, se generó mediante un algoritmo

de diferencias finitas incorporado en PSI4, y siguiendo una vez más la ecuación 4.1 para evaluar la energía de cada desplazamiento.

Tabla 4.4: Frecuencias armónicas vibracionales para la geometría del mínimo global del complejo $\text{CH}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$. La Tabla presenta la comparación de tres evaluaciones diferentes para las mismas.

Modo vib.	Rep. irr.	Frecuencias (cm^{-1})		
		CASD(T)/ aug-cc-pVTZ [†]	CASD(T)- <i>F12b</i> / aug-cc-pVQZ [‡]	CASDT(C)/ LBC [†]
ω_1	A'	3915.4	3940	3942.7
ω_2	A'	3808.9	3832	3831.2
ω_3	A'	3148.4	3159	3164.2
ω_4	A'	3137.6	3148	3153.5
ω_5	A'	3021.4	3029	3034.5
ω_6	A'	1648.5	1651	1649.2
ω_7	A'	1574.3	1573	1573.2
ω_8	A'	1354.9	1351	1351.3
ω_9	A'	1353.0	1349	1350.0
ω_{10}	A'	115.6	111	113.2
ω_{11}	A'	87.0	80	84.3
ω_{12}	A'	78.1	74	73.6
ω_{13}	A''	3139.4	3151	3156.4
ω_{14}	A''	1577.3	1576	1575.9
ω_{15}	A''	1351.8	1347	1347.0
ω_{16}	A''	167.8	170	187.1
ω_{17}	A''	91.9	87	103.9
ω_{18}	A''	23.6	49	47.8

[†]Este trabajo. [‡]Qu et al.¹⁵⁵

La Tabla 4.4 muestra nuestros resultados para las frecuencias vibracionales del sistema evaluadas a dos niveles de teoría diferentes: CASD(T)/cc-pVTZ y CASDT(C)/LBC. A su vez, dicha tabla compara nuestros resultados con los previamente reportados por Qu et al.¹⁵⁵ Para las tres series de datos se aprecia una magnífica concordancia entre los

valores para cada frecuencia, hecho que desde luego incluye a los evaluados numéricamente. Este resultado termina siendo una prueba adicional para afirmar que la metodología basada en el APF, y que hemos utilizado para realizar las optimizaciones del LBC es absolutamente confiable. En consecuencia, es razonable indicar que tanto las estructuras del LBC, así como las energías asociadas a las mismas son apropiadas para poner a prueba la aproximación de los monómeros fijos.

La magnitud de las distorsiones para la estructura del LBC (Figura 4.5) se exhiben en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Parámetros de equilibrio optimizados considerando el nivel CASDT(C)/LBC para el mínimo global en la SEP del complejo $\text{CH}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$.

$\theta = 281.1 ; \quad r_{\text{C-O}} = 3.47855$	
$D_e = -1.024 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión
Metano	
$r_{\text{CH}_1} = 1.08735$	$\delta = 0.00119$
$r_{\text{CH}_2} = 1.08583$	$\delta = -0.00033$
$r_{\text{CH}_3} = 1.08708$	$\delta = 0.00092$
$r_{\text{CH}_4} = 1.08708$	$\delta = 0.00092$
$A_{\text{H}_1\text{CH}_2} = 109.021$	$\delta = -0.450$
$A_{\text{H}_1\text{CH}_3} = 109.871$	$\delta = 0.400$
$A_{\text{H}_2\text{CH}_3} = 109.122$	$\delta = -0.349$
Agua	
$r_{\text{OH}_5} = 0.95850$	$\delta = 0.00072$
$r_{\text{OH}_6} = 0.95773$	$\delta = -0.00005$
$A_{\text{H}_5\text{OH}_6} = 104.674$	$\delta = 0.107$

Para terminar con la discusión respecto a las distorsiones, basados en todos nuestros resultados, incluidos los del LBC, es pertinente afirmar que la magnitud de estas es completamente despreciable desde un punto de vista estructural. La única duda restante consiste en determinar cuantitativamente el cambio energético asociado a las mismas. Lo anterior, sin lugar a dudas dará la respuesta definitiva para afirmar si la aproximación de los monómeros fijos es suficientemente adecuada para estudiar sistemas débilmente ligados.

En este punto de la discusión, es conveniente realizar una evaluación sobre la calidad del valor obtenido para la D_e del mínimo global basada en el APF.

La comparación entre los cambios estructurales experimentados por el complejo a

nivel CASDT(C)/LBC respecto a los obtenidos con los cálculos de CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$), indican que las variaciones geométricas en los monómeros tras la formación del complejo son bastante consistentes, y a la vez, muy discretos independientemente del nivel de teoría considerado.

Tabla 4.6: Valores para la D_e para diferentes enfoques teóricos. Esta comparación de D_e es importante pues permite poner en contexto la calidad de nuestros resultados.

Método	D_e ($kcal\ mol^{-1}$)	Comentario
CASD(T)/aug-cc-pVTZ	-1.2110	Este trabajo
CASD(T)/aug-cc-pVQZ	-1.0828	Este trabajo
CASD(T)/cc-pV6Z	-1.0097	Este trabajo
CASD(T)/LBC	-1.0040	Este trabajo
APF	-1.0238	Este trabajo
CASD(T)/cc-pVQZ	-1.0189	Cao (2001) ¹⁵⁰
SAPT/CBS	-1.06	Akin-Ojo (2005) ^{†151}
CASD(T)/CBS	-1.03	Akin-Ojo (2005) ^{†151}
CASD(T)/CBS	-1.014	Patkowski (2009) ¹⁵³
CASD(T)-F12/aug-cc-pVTZ	-1.018	Qu (2015) ¹⁵⁵
CASD(T)/aug-cc-pV5Z	-1.003	Cappeletti (2015) ^{‡156}

[†]Valores estimados, no calculados para el LBC.

[‡]Su estructura no es el mínimo global, sino consistente con el punto “B” de nuestros análisis de la SEP.

En la Tabla 4.6 nuestra cifra para $(D_e)^{APF}$ se compara directamente con diversos valores previamente reportados en la bibliografía, algunos considerados como patrones de referencia para esta interacción. Es satisfactorio percibir como nuestros resultados concuerdan con la información que se encuentra disponible en la literatura, y adicionalmente podemos ver como el aumento en el tamaño de la base de orbitales elimina paulatinamente el ESBO. Gracias a la gran correspondencia entre nuestro valor de $(D_e)^{APF}$ con los propios de Akin-Ojo et al.¹⁵¹ y Qu et al.¹⁵⁵, esta cifra será un nuevo estándar pa-

ra futuros estudios del complejo metano-agua. Continuando con la discusión del APF debemos indicar que su uso, además de que permite obtener geometrías confiables y energías por debajo de la precisión química, este esquema de cálculo puede ayudarnos a encontrar información relevante respecto a los cálculos de estructura electrónica.

Tabla 4.7: Tabla para el análisis de punto focal aplicado a la estructura del mínimo global al LBC. Todos los valores se expresan en $kcal\ mol^{-1}$.

	HF	δ MP2	δ CASD	δ CASD(T)	δ CASDT	δ CASDT(C)	D_e
DZ	0.06002	-0.97833	0.14199	-0.11175	-0.00323	-0.00568	-0.89698
TZ	0.07983	-1.18684	0.17758	-0.17174	-0.00016	-0.00940	-1.11073
QZ	0.14213	-1.22212	0.18083	-0.19052	[-0.00016]	[-0.00940]	-1.09923
5Z	0.21012	-1.20907	0.16168	-0.19535	[-0.00016]	[-0.00940]	-1.04217
6Z	0.23325	-1.20158	0.15408	-0.19552	[-0.00016]	[-0.00940]	-1.01932
LBC	0.23939	-1.19130	0.14364	-0.19575	[-0.00016]	[-0.00940]	-1.01356

$$(D_e)^{APF} = (D_e)^{LBC/CASDT(C)} + \Delta_{core}^{CASD(T)/cc-pCVQZ} + \Delta_{CDBO}^{CASD/aug-cc-pVQZ} + \Delta_{rel}^{CASD(T)/cc-pCVQZ}$$

$$(D_e)^{APF} = -1.01356 - 0.00574 - 0.00555 + 0.00102 = -\mathbf{1.02383}\ kcal\ mol^{-1}$$

Para apreciar la gran utilidad del APF como herramienta en el mejor entendimiento de los cálculos de estructura electrónica, la Tabla 4.7 desglosa las contribuciones a D_e asociadas a los distintos términos considerados por esta metodología de cálculo. Analizando la magnitud de cada uno de los números presentes en la Tabla 4.7, para el caso particular de los sistemas no covalentes podemos llegar a las conclusiones siguientes:

- a) Incluso al LBC, la aproximación de Hartree-Fock no puede predecir la formación de un complejo estable. Por este motivo es que para estudiar adecuadamente a una interacción no covalente, es necesario considerar a la correlación electrónica.
- b) Los cálculos MP2 muestran una predicción energética aceptable del sistema, lo

cual confirma el buen desempeño del método al trabajar con sistemas débilmente ligados. En contraste, CASD tiende a empeorar un poco el valor de la energía.

- c) La energía evaluada con CASD(T) y extrapolada al LBC ($D_e^{\text{CASD(T)/LBC}} = 1.004 \text{ kcal mol}^{-1}$), presenta un error relativo de apenas el 2% respecto al valor obtenido con el APF. Esto indica que para generar datos sobre interacciones no covalentes que pretendan ser futuros puntos de referencia, este nivel de teoría puede ser adecuado. Desde luego, esto solo será cierto siempre y cuando resultados por debajo de la precisión química no sean requeridos.
- d) Para los altos órdenes de excitación podemos ver que la contribución a la energía del término $\delta\text{CASDT(C)}$, es mucho mayor desde una perspectiva meramente relativa, respecto a la inclusión completa de las excitaciones triples δCASDT .
- e) En este sistema específico la magnitud de los términos Δ_{core} , Δ_{rel} y Δ_{CDBO} son particularmente pequeños, sin embargo sería irresponsable suponer que esta será siempre la constante, principalmente si pensamos en el caso de complejos no covalentes donde participen átomos con núcleos pesados. Además, su inclusión es fundamental para garantizar resultados por debajo de la precisión química.

Como podemos observar, algunas de las conclusiones previamente listadas y que son producto del APF permiten reforzar nuestro conocimiento sobre los cálculos de estructura electrónica.

Terminaremos esta sección evaluando como se comporta el APF aplicado directamente a las geometrías optimizadas con los niveles CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$). Este paso adquiere relevancia debido a que optimizar estructuras siguiendo la metodología del APF no es viable para todo sistema. Por mera simplicidad, a continuación

solo mostramos los resultados para las estructuras de los mínimos globales obtenidos a los niveles de teoría previamente mencionados. El desglose completo para ambos APF puede encontrarse en las Tablas B.4 y B.5 del segundo apéndice.

- Resultado del APF para la estructura del mínimo global obtenida a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pVTZ:

$$(D_e)^{\text{APF}} = (D_e)^{\text{LBC/CASDT(C)}} + \Delta_{\text{core}}^{\text{CASD(T)/cc-pCVQZ}} + \Delta_{\text{CDBO}}^{\text{CASD/aug-cc-pVQZ}} + \Delta_{\text{rel}}^{\text{CASD(T)/cc-pCVQZ}}$$

$$(D_e)^{\text{APF}} = -1.00905 - 0.00651 - 0.00748 + 0.00115 = -\mathbf{1.02189} \text{ kcal mol}^{-1}$$

- Resultado del APF para la estructura del mínimo global obtenida a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pVQZ:

$$(D_e)^{\text{APF}} = (D_e)^{\text{LBC/CASDT(C)}} + \Delta_{\text{core}}^{\text{CASD(T)/cc-pCVQZ}} + \Delta_{\text{CDBO}}^{\text{CASD/aug-cc-pVQZ}} + \Delta_{\text{rel}}^{\text{CASD(T)/cc-pCVQZ}}$$

$$(D_e)^{\text{APF}} = -0.98612 - 0.00585 - 0.00565 + 0.00101 = -\mathbf{0.99661} \text{ kcal mol}^{-1}$$

Los dos valores previos para permiten divisar que independientemente de la geometría de partida para el APF, la variación en la energía nunca es mayor a $0.03 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto al valor de la estructura optimizada al LBC $[(D_e)^{\text{APF}} = 1.02383 \text{ kcal mol}^{-1}]$. De hecho, para la geometría producto de la optimización con la base aug-cc-pVTZ, el error relativo es de apenas 0.2%. Por consiguiente, basados en estos resultados es que podemos concluir que aplicar el APF a una geometría optimizada a un buen nivel de teoría, también es capaz de generar energías por debajo de la precisión química.

4.5. Variaciones energéticas asociadas a las distorsiones

La última parte de nuestro análisis para la interacción $\text{CH}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$ permite responder si, independientemente de que la magnitud de las distorsiones geométricas en los monómeros es despreciable, las variaciones en la energía asociadas a estas también lo son. Con la finalidad de cuantificar estos cambios energéticos, definimos al término ΔD_e , cantidad que debe entenderse como la diferencia entre las D_e de una estructura totalmente optimizada (relajada) y una donde los monómeros permaneces fijos.

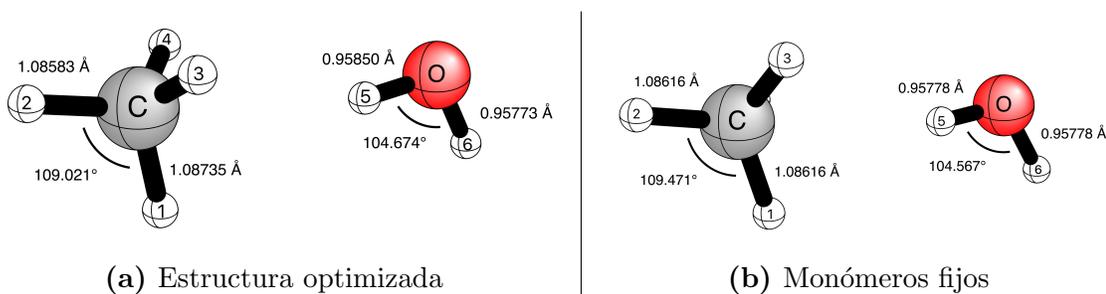


Figura 4.6: Estructuras para el cálculo de ΔD_e en el mínimo global de la SEP. (a) Presenta la geometría totalmente optimizada al LBC, y en (b) se muestra una estructura donde los monómeros mantienen sus valores de equilibrio también evaluados al LBC. El principio para el cálculo de ΔD_e en las estructuras optimizadas a los niveles CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$) fue exactamente el mismo.

En todos los casos, las geometrías donde los monómeros permanecen fijos deben entenderse como aquellas donde, tanto la molécula de H_2O como la de CH_4 mantienen sus estructuras optimizadas de equilibrio. Adicionalmente, a manera de obtener una evaluación confiable de ΔD_e , los parámetros del ángulo θ y la distancia carbono-oxígeno ($r_{\text{C-O}}$) conservan los valores de las estructuras completamente optimizadas. A manera de que se pueda visualizar de una mejor manera este procedimiento, la Figura 4.6 esquematiza las estructuras del LBC utilizadas para el cálculo de ΔD_e . Los resultados para el cálculo de ΔD_e a nivel CASD(T)/aug-cc-pVTZ se presentan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Diferencia energética (ΔD_e) entre estructuras totalmente optimizadas y aquellas donde los monómeros se mantienen fijos. Éstos resultados corresponden a nivel de teoría CASD(T)/aug-cc-pVTZ. Todas las energías se expresan en $kcal\ mol^{-1}$.

θ	Geometría optimizada	Geom. monómeros fijos	ΔD_e	θ	Geometría optimizada	Geom. monómeros fijos	ΔD_e
0	-0.2236	-0.2214	-0.0021	176	-1.2070	-1.1952	-0.0118
20	-0.3361	-0.3361	-0.0000	180	-1.1928	-1.1808	-0.0120
30	-0.5317	-0.5369	0.0052	200	-1.1101	-1.0930	-0.0171
40	-0.7268	-0.7306	0.0038	210	-1.0691	-1.0487	-0.0205
48	-0.9834	-0.9587	-0.0237	220	-1.0481	-1.0257	-0.0224
60	-0.9006	-0.8766	-0.0240	240	-1.0571	-1.0333	-0.0238
80	-0.4613	-0.4566	-0.0047	260	-1.1249	-1.1038	-0.0210
90	-0.3235	-0.3215	-0.0020	270	-1.1710	-1.1536	-0.0174
100	-0.2362	-0.2347	-0.0015	280	-1.2110	-1.1991	-0.0119
120	-0.2585	-0.2539	-0.0046	300	-1.0946	-1.0917	-0.0028
140	-0.5232	-0.5081	-0.0151	320	-0.6562	-0.6650	0.0088
150	-0.7906	-0.7699	-0.0207	330	-0.4640	-0.4685	0.0045
160	-1.0179	-0.9987	-0.0192	340	-0.3046	-0.3044	-0.0002

De los resultados de la tabla anterior, podemos ver como el valor de ΔD_e es siempre cercano o menor a $0.02\ kcal\ mol^{-1}$. Es interesante notar que aunque la estructura totalmente optimizada usualmente es la menor en energía, esto no siempre es de esa manera. Existen cuatro estructuras no optimizadas ($\theta = 30, 40, 320$ y 330) donde la energía es menor. La explicación para tal resultado es bastante simple, pues son justamente estas estructuras quienes presentan los cambios estructurales más notorios. Pero, al ser estructuras lejanas a los mínimos y donde el cambio energético es menor a $0.01\ kcal\ mol^{-1}$, una vez más no debería existir consecuencia alguna al realizar la exploración de la SEP bajo la aproximación de los monómeros fijos.

Los valores para ΔD_e en los puntos “A”, “B”, “C” y el mínimo secundario se muestran en la Tabla 4.9. Para cada nivel de teoría considerado, se observa que las variaciones asociadas a ΔD_e mantienen una magnitud cercanas o menores a $0.02\ kcal\ mol^{-1}$. Estos

pequeños cambios en la energía, son el argumento final para concluir que la omisión de las distorsiones estructurales sufridas durante la formación de un complejo no covalente es razonable al estudiar la SEP del mismo. Desde luego, aunque los efectos asociados a las mismas sean prácticamente nulos, todos los parámetros deben ser totalmente optimizados para las estructuras de los mínimos tanto globales como locales.

Tabla 4.9: Diferencia energética (ΔD_e) entre estructuras totalmente optimizadas y sus análogas manteniendo a sus monómeros fijos. Los resultados se muestran para tres niveles de teoría diferentes. Todas las energías se encuentran en $kcal\ mol^{-1}$.

Punto	Método	Geometría optimizada	Geom. monómeros fijos	ΔD_e
Mín. sec.		-0.7872	-0.9597	-0.0237
C	CASD(T)/	-0.9834	-0.9597	-0.0237
B	aug-cc-pVTZ	-1.2070	-1.1952	-0.0118
A		-1.2110	-1.1991	-0.0119
Mín. sec.		-0.7066	-0.9597	-0.0237
C	CASD(T)/	-0.8654	-0.8429	-0.0226
B	aug-cc-pVQZ	-1.0748	-1.0622	-0.0126
A		-1.0828	-1.0700	-0.0128
A	APF	-1.0238	-1.0146	-0.0092

Los diversos resultados expuestos en este capítulo presentan el primer análisis cuantitativo y confiable, pero sobre todo que avala como apropiado el uso de la aproximación de los monómeros fijos cuando se estudia la SEP de un sistema no covalente. Nuestros datos son además un nuevo punto de referencia para la interacción entre las moléculas de metano y agua.

Finalmente, nuestro trabajo demuestra que el uso de SEP previamente reportadas donde se ha utilizado la aproximación de los monómeros fijos, tales como las de Akin-Ojo et al.¹⁵¹ o Qu et al.¹⁵⁵ no sobrellevan ningún error considerable que sea asociado

a la relajación de los monómeros. Por lo tanto, cálculos como los correspondientes a la evaluación del segundo coeficiente virial,¹⁶⁷ o de los estados rovibracionales¹⁵⁷ del complejo metano-agua, así como cualquier otro basado en tales SEP deben considerarse totalmente confiables.

Conclusiones

En esta investigación existieron dos grandes vertientes: el estudio de iones moleculares y moléculas con átomos de helio, y el sistema fundamental compuesto por moléculas de metano y agua. En el primer caso disponemos de teorías y métodos de cálculo de gran poder predictivo. En el segundo caso el objetivo principal es el análisis de la aproximación de los monómeros fijos, considerando a la interacción elemental metano-agua. Siendo así, es adecuado separar y plasmar de esa manera las diversas conclusiones.

- a) Después del estudio tanto de las estructuras iónicas como neutras de He, nos ha sido posible llegar a las siguientes conclusiones:
 - i. La comparación realizada entre CA e IC en las especies iónicas muestra un desempeño comparable de ambos métodos al límite de CAC e ICC. Sin embargo, a medida que el sistema crece ambas metodologías comienzan a volverse poco factibles. En particular, CASDT(C), CASDTC y ICSDTC se vuelven extremadamente demandantes. Es entonces que la optimización de métodos como el ICS deben ser una prioridad, pensando no solo en el poder realizar cálculos IC con mayor grado de excitación de manera cotidiana, sino además con el fin de tratar sistemas en situaciones fuera del equilibrio para los cuales los métodos CA aún no son lo suficientemente confiables.¹⁸
 - ii. De la amplia gama de resultados para los sistemas iónicos, es bastante claro como el llamado “estandar dorado” CASD(T) puede generar excelentes resultados si se combina con una base adecuada, lo cual implica bases de calidad QZ y mejores. En muchos casos, el error de CASD(T) respecto al ICC/LBC

es menor a $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por lo tanto, esto permite demostrar la alta confiabilidad de este método en el tratamiento de interacciones no covalentes. Desde luego, siempre deberá recomendarse la adición de la contribución de los mayores órdenes de excitación posible, al menos de manera meramente aditiva sobre los resultados de CASD(T).

- iii. Debido a su importancia en la química de procesos estelares tanto, en el universo primitivo como en el actual, los datos producidos para los iones HHe^+ , He_2^+ y HHe_2^+ sirven para alentar estudios experimentales que permitan una caracterización lo suficientemente exacta como para guiar su búsqueda y eventual identificación en los más remotos confines del universo. En particular el agregado del HHe_2^+ a HHe^+ presenta la oportunidad de enriquecer el modelo de enfriamiento del universo primitivo dando lugar a predicciones más confiables sobre las cantidades de enanas marrones un mejor entendimiento de nuestro universo y de las opacidades de las estrellas en general.
- iv. La estructura del HHeF demuestra ser metaestable, ya que todas sus frecuencias vibracionales son reales, sin embargo, su estabilidad relativa a otros de sus productos es tan baja que su posible detección experimental se vislumbra lejana.
- v. Al presentar siempre una energía de interacción favorable, el HeBeO se muestra como una alternativa interesante para fungir como base en la búsqueda de compuestos viables (neutros y estables) con átomos de He.

- b) En nuestro estudio de la interacción metano-agua analizamos las repercusiones tanto geométricas como energéticas asociadas a las distorsiones estructurales ex-

perimentadas por los monómeros una vez formado el complejo. Apoyándonos en diversos niveles de teoría y el APF (metodología capaz de obtener resultados dentro de la exactitud química), llegamos al siguiente conjunto de conclusiones para este sistema:

- i. Dada la naturaleza de estas fuerzas, se debe ser extremadamente cuidadoso durante el estudio de la SEP de todo sistema no covalente, pues de no utilizar un nivel de teoría conveniente podemos llegar a una racionalización incorrecta de los mínimos absolutos en una superficie de energía potencial muy plana. A su vez, siempre es necesario realizar los análisis vibracionales pertinentes con el fin de proporcionar una asignación correcta de los mínimos dentro de la SEP.
- ii. Los resultados para todo nivel de teoría considerado, esto es CASD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$) y CASDT(C)/LBC, demuestran que los cambios estructurales en las moléculas de CH₄ y H₂O son realmente modestos. Por ejemplo, para las longitudes de enlace los cambios siempre son menores a 0.001 Å y 10⁻⁴ Å para el metano y el agua respectivamente.
- iii. Las fluctuaciones en la energía (ΔD_e) asociadas a las distorsiones de los monómeros, siempre se encuentran en el rango de las 0.02 kcal mol⁻¹. Tal magnitud para estos valores permite comprobar que el uso de la aproximación de los monómeros fijos durante el mapeo de una SEP es totalmente correcto desechando las dudas que existían antes de este trabajo.
- iv. Las tablas del análisis del punto focal desglosan de manera elegante cuáles deben ser los requerimientos mínimos para realizar cálculos de estructura

electrónica confiables en sistemas no covalentes. Nuestra conclusión es el uso del método de CASD(T) en conjunto con una extrapolación al LBC. Pero si lo que se desea es generar datos más allá de la precisión química, la metodología del APF con la inclusión de todos sus términos auxiliares debería ser la manera de proceder.

- v. El valor final para la energía de interacción del complejo, $(D_e)^{\text{APF}} = 1.02 \text{ kcalmol}^{-1}$, es lo suficientemente exacta para ser considerada un futuro estándar de referencia para el sistema $\text{CH}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$ y de otras interacciones no covalentes similares.

Sistemas con átomos de He

A.1. Longitudes de enlace y vibraciones en los iones HHe^+ y He_2^+

Tabla A.1: Resultados de estructura y frecuencias vibracionales del HHe^+ . Las longitudes de enlace de se reportan en Å y las frecuencias en cm^{-1} .

	Base	ICSD	CASD	Base	ICSD	CASD
$r_e(\text{H-He})$	cc-pVDZ	0.79026	0.79025	aug-cc-pVDZ	0.78674	0.78673
	cc-pVTZ	0.77565	0.77564	aug-cc-pVTZ	0.77615	0.77614
	cc-pVQZ	0.77463	0.77462	aug-cc-pVQZ	0.77476	0.77475
	cc-pV5Z	0.77442	0.77441	aug-cc-pV5Z	0.77447	0.77446
	cc-pV6Z	0.77438	0.77437	aug-cc-pV6Z	0.77439	0.77438
ω_1	cc-pVDZ	3244.29	3244.45	aug-cc-pVDZ	3145.05	3145.22
	cc-pVTZ	3212.02	3212.19	aug-cc-pVTZ	3205.37	3205.54
	cc-pVQZ	3222.17	3222.34	aug-cc-pVQZ	3219.10	3219.19
	cc-pV5Z	3219.95	3220.12	aug-cc-pV5Z	3219.02	3219.50
	cc-pV6Z	3220.03	3220.27	aug-cc-pV6Z	3219.33	3219.97
$r_g(\text{H-He})$	cc-pVDZ	0.81705	0.81703	aug-cc-pVDZ	0.81535	0.81533
	cc-pVTZ	0.80334	0.80333	aug-cc-pVTZ	0.80382	0.80381
	cc-pVQZ	0.80236	0.80235	aug-cc-pVQZ	0.80252	0.80250
	cc-pV5Z	0.80212	0.80211	aug-cc-pV5Z	0.80217	0.80216
	cc-pV6Z	—	0.80206	aug-cc-pV5Z	—	0.80208
ν_1	cc-pVDZ	2939.18	2939.36	aug-cc-pVDZ	2831.29	2831.47
	cc-pVTZ	2907.95	2908.14	aug-cc-pVTZ	2902.76	2902.94
	cc-pVQZ	2911.33	2911.51	aug-cc-pVQZ	2908.55	2908.74
	cc-pV5Z	2910.62	2910.81	aug-cc-pV5Z	2910.00	2909.69
	cc-pV6Z	—	2910.65	aug-cc-pV5Z	—	2910.50

Tabla A.2: Distancias de interacción r_e , r_g y frecuencias vibracionales ligadas al He_2^+ con las bases cc-pVXZ. Cada longitud se reporta en Å y las frecuencias en cm^{-1} .

	Base	ICSD	ICSdT	CASD	CASD(T)	CASDT
$r_e(\text{He}-\text{He})$	cc-pVDZ	1.08526	1.08571	1.08543	1.08565	1.08571
	cc-pVTZ	1.07978	1.08026	1.08000	1.08021	1.08026
	cc-pVQZ	1.08013	1.08061	1.08035	1.08057	1.08061
	cc-pV5Z	1.08015	1.08063	1.08036	1.08059	1.08063
	cc-pV6Z	1.08018	1.08068	1.08040	1.08063	1.08068
ω_1	cc-pVDZ	1699.92	1697.56	1699.05	1697.82	1697.56
	cc-pVTZ	1709.50	1706.86	1708.40	1707.12	1706.85
	cc-pVQZ	1703.59	1700.91	1702.49	1701.15	1700.90
	cc-pV5Z	1702.11	1699.39	1701.01	1699.63	1699.38
	cc-pV6Z	1701.31	1698.62	1700.99	1698.86	1698.62
$r_g(\text{He}-\text{He})$	cc-pVDZ	1.10066	—	1.10083	1.10107	1.10113
	cc-pVTZ	1.09484	—	1.09507	1.09530	1.09534
	cc-pVQZ	1.09529	—	1.09552	1.09576	1.09581
	cc-pV5Z	1.09534	—	1.09557	1.09582	1.09586
ν_1	cc-pVDZ	1623.07	—	1622.13	1620.85	1620.54
	cc-pVTZ	1640.63	—	1639.48	1638.12	1637.83
	cc-pVQZ	1633.97	—	1632.80	1631.37	1631.13
	cc-pV5Z	1632.25	—	1631.08	1629.61	1629.47

Tabla A.3: Distancias de interacción r_e , r_g y frecuencias vibracionales ligadas al He_2^+ con las bases aug-cc-pVXZ. Cada longitud se reporta en Å y las frecuencias en cm^{-1} .

	Base	ICSD	ICSdT	CASD	CASD(T)	CASDT
$r_e(\text{He}-\text{He})$	aug-cc-pVDZ	1.08751	1.08802	1.08543	1.08795	1.08802
	aug-cc-pVTZ	1.08221	1.08270	1.08000	1.08265	1.08270
	aug-cc-pVQZ	1.08086	1.08135	1.08035	1.08130	1.08135
	aug-cc-pV5Z	1.08042	1.08091	1.08036	1.08087	1.08091
	aug-cc-pV6Z	1.08032	1.08077	1.08040	1.08073	1.08077
ω_1	aug-cc-pVDZ	1674.36	1671.63	1673.47	1671.98	1671.62
	aug-cc-pVTZ	1692.90	1690.19	1691.84	1690.46	1690.18
	aug-cc-pVQZ	1698.54	1695.80	1697.45	1696.05	1697.07
	aug-cc-pV5Z	1700.14	1697.44	1701.01	1697.69	1697.44
	aug-cc-pV6Z	1700.34	1697.95	1699.09	1698.19	1697.95
$r_g(\text{He}-\text{He})$	aug-cc-pVDZ	1.10347	—	1.10365	1.10394	1.10401
	aug-cc-pVTZ	1.09749	—	1.09771	1.09796	1.09801
	aug-cc-pVQZ	1.09609	—	1.09631	1.09657	1.09662
	aug-cc-pV5Z	—	—	1.09587	1.09613	—
ν_1	aug-cc-pVDZ	1595.49	—	1594.54	1593.01	1592.57
	aug-cc-pVTZ	1692.90	—	1622.40	1620.99	1620.66
	aug-cc-pVQZ	1628.64	—	1627.50	1626.07	1627.12
	aug-cc-pV5Z	—	—	1628.96	1627.53	—

A.2. Información adicional para el ion HHe_2^+

```

molecule he2h {
  1 1
  H
  He 1 R1
  He 1 R2 2 180
}
R1vals = [0.70,0.71,0.72,0.73,0.74,0.75,0.76,0.77,0.78,0.79,0.80,0.81,0.82,
          0.83,0.84,0.85,0.86,0.87,0.88,0.89,0.90,0.91,0.92,0.93,0.94,0.95,
          0.96,0.97,0.98,0.99,1.00,1.10,1.20,1.30]
R2vals = [0.700,0.705,0.710,0.715,0.720,0.725,0.730,0.735,0.740,0.745,0.750,
          0.755,0.760,0.765,0.770,0.775,0.780,0.785,0.790,0.795,
          0.800,0.805,0.810,0.815,0.820,0.825,0.830,0.835,0.840,0.845,0.850,
          0.855,0.860,0.865,0.870,0.875,0.880,0.885,0.890,0.895,
          0.900,0.905,0.910,0.915,0.920,0.925,0.930,0.935,0.940,0.945,0.950,
          0.955,0.960,0.965,0.970,0.975,0.980,0.985,0.990,0.995,
          1.000,1.005,1.010,1.015,1.020,1.025,1.030,1.035,1.040,1.045,1.050,
          1.055,1.060,1.065,1.070,1.075,1.080,1.085,1.090,1.095,
          1.100,1.105,1.110,1.115,1.120,1.125,1.130,1.135,1.140,1.145,1.150,
          1.155,1.160,1.165,1.170,1.175,1.180,1.185,1.190,1.195,
          1.200,1.205,1.210,1.215,1.220,1.225,1.230,1.235,1.240,1.245,1.250,
          1.255,1.260,1.265,1.270,1.275,1.280,1.285,1.290,1.295,1.300]

set globals {
g_convergence gau_tight
basis          cc-pVQZ
reference      rhf
num_roots      1
maxiter        100
}
pes = {}

for R1 in R1vals:
  he2h.R1 = R1
  for R2 in R2vals:
    he2h.R2 = R2
    pes[R1,R2] = energy('fci')

psi4.print_out("  He_2H+ PES FCI/cc-pVTZ interaction energies  \n")
psi4.print_out("  R1 [Ang]      R2 [Ang]          E_int [u.a]      \n")
psi4.print_out("-----\n")
for R1 in R1vals:
  for R2 in R2vals:
    e = pes[R1,R2]
    psi4.print_out("  %3.3f          %3.3f          %10.9f\n" %(R1,R2,e))

```

Figura A.1: Archivo de entrada empleado para generar la SEP del HHe_2^+ con PSI4.

```
X
He 1 r1
H 1 r2 2 a1
He 1 r1 3 a1 2 d1

r1 = 0.5
r2 = 0.0001
a1 = 90.0
d1 = 180.0

*CFOUR(CALC=CCSD(T), BASIS=PVQZ, CC_CONV=9
LINEQ_CONV=9, SCF_CONV=9
CC_PROG=ECC, ABCDTYPE=A0BASIS
REF=RHF, SCF_MAXCYC=100
CHARGE=1, MULTIPLICITY=1
GRID=INTERNAL)

%grid
2
1 0.5 0.02 35
2 0.0001 0.005 120
```

Figura A.2: Archivo de entrada empleado para generar la SEP del HHe_2^+ con CFOUR.

Tabla A.4: Resultados de estructura, estabilidad relativa y frecuencias vibracionales armónicas del HHe_2^+ . Las energías se reportan en kcal mol^{-1} , distancias en Å y frecuencias en cm^{-1} .

		$\text{He} + \text{HHe}^+ \longrightarrow \text{HHe}_2^+$											
Base	ICSD	ICSdT	ICSdTQ	CASD	CASD(T)	CASDT	CASDT(Q)	CASDTQ	CASD	CASD(T)	CASDT	CASDT(Q)	CASDTQ
	cc-pVDZ	-13.037	-13.178	-13.532	-13.388	-13.503	-13.530	-13.532	-13.388	-13.503	-13.530	-13.532	-13.532
	cc-pVTZ	-12.711	-12.883	-13.302	-13.125	-13.274	-13.300	-13.302	-13.125	-13.274	-13.300	-13.302	-13.302
D_e	cc-pVQZ	-12.644	-12.827	-13.268	-13.079	-13.240	-13.266	-13.268	-13.079	-13.240	-13.266	-13.268	-13.268
	cc-pV5Z	-12.631	-12.817	-13.264	-13.072	-13.236	-13.261	-13.264	-13.072	-13.236	-13.261	-13.263	-13.264
	cc-pV6Z	-12.621	-	-13.256	-13.063	-13.228	-13.253	-13.256	-13.063	-13.228	-13.253	-13.255	-13.256
	cc-pVDZ	0.92858	0.92848	0.92882	0.92893	0.92884	0.92882	0.92882	0.92893	0.92884	0.92882	0.92882	0.92882
	cc-pVTZ	0.92544	0.92519	0.92559	0.92585	0.92563	0.92560	0.92559	0.92585	0.92563	0.92560	0.92559	0.92559
$r_{\text{H-He}}$	cc-pVQZ	0.92453	0.92427	0.92470	0.92497	0.92473	0.92471	0.92470	0.92497	0.92473	0.92471	0.92470	0.92470
	cc-pV5Z	0.92445	0.92418	0.92461	0.92489	0.92464	0.92462	0.92461	0.92489	0.92464	0.92462	0.92461	0.92461
	cc-pV6Z	0.92439	-	0.92456	0.92484	0.92459	0.92457	0.92456	0.92484	0.92459	0.92457	0.92456	0.92456
		1175.59	1176.70	1175.70	1174.46	1175.40	1175.66	1175.70	1174.46	1175.40	1175.66	1175.21	1175.70
	cc-pVDZ	1009.29	1009.53	1009.08	1008.80	1008.97	1009.06	1009.08	1008.80	1008.97	1009.06	1009.08	1009.08
		1776.45	1786.33	1784.26	1773.68	1781.94	1783.93	1784.17	1773.68	1781.94	1783.93	1784.21	1784.17
		1123.87	1140.80	1139.53	1137.97	1139.28	1139.49	1139.53	1137.97	1139.28	1139.49	1139.52	1139.53
	cc-pVTZ	976.32	966.68	966.42	966.46	966.47	966.42	966.42	966.46	966.47	966.42	966.42	966.42
		1504.05	1566.37	1563.95	1549.91	1561.69	1563.58	1563.86	1549.91	1561.69	1563.58	1563.90	1563.86
ω_1		1139.50	1141.11	1139.72	1137.98	1139.45	1139.67	1139.72	1137.98	1139.45	1139.67	1139.70	1139.72
	cc-pVQZ	956.63	956.40	955.93	956.15	956.00	955.93	955.93	956.15	956.00	955.93	955.93	955.93
$\omega_2 = \omega_3$		1543.09	1557.26	1554.34	1539.34	1552.08	1553.96	1554.34	1539.34	1552.08	1553.96	1554.29	1554.34
ω_4		1139.32	1140.94	1139.52	1137.78	1139.27	1139.48	1139.52	1137.78	1139.27	1139.48	1139.51	1139.52
	cc-pV5Z	953.83	953.56	953.06	953.31	953.13	953.06	953.06	953.31	953.13	953.06	953.06	953.06
		1541.72	1555.98	1553.00	1538.00	1550.91	1552.70	1553.00	1538.00	1550.91	1552.70	1552.95	1553.00
		1139.24	-	1139.41	1137.69	1139.19	1139.39	1139.41	1137.69	1139.19	1139.39	1139.43	1139.41
	cc-pV6Z	952.38	-	951.57	951.85	951.65	951.58	951.61	951.85	951.65	951.58	951.61	-
		1541.35	-	1552.62	1537.61	1550.58	1552.34	1552.62	1537.61	1550.58	1552.34	1552.59	1552.62

Tabla A.5: Resultados de estructura, estabilidad relativa y frecuencias vibracionales armónicas del HHe_2^+ . Las energías se reportan en kcal mol^{-1} , distancias en Å y frecuencias en cm^{-1} .

		He + $\text{HHe}^+ \longrightarrow \text{HHe}_2^+$									
	Base	ICSD	ICSDT	ICSDTQ	CASD	CASD(T)	CASDT	CASDT(Q)	CASDTQ		
	aug-cc-pVDZ	-12.814	-12.968	-13.342	-13.182	-13.310	-13.339	-13.341	-13.342		
	aug-cc-pVTZ	-12.774	-12.953	-13.377	-13.192	-13.347	-13.374	-13.377	-13.377		
D_e	aug-cc-pVQZ	-12.658	-12.843	-13.285	-13.094	-13.256	-13.282	-13.284	-13.285		
	aug-cc-pV5Z	-12.635	-12.822	-13.268	-13.076	-13.241	-13.266	-13.268	-13.268		
	aug-cc-pV6Z	-12.620	-	-	-13.062	-13.227	-13.252	-	-		
	aug-cc-pVDZ	0.93244	0.93227	0.93269	0.93287	0.93272	0.93270	0.93269	0.93269		
	aug-cc-pVTZ	0.92591	0.92567	0.92608	0.92634	0.92612	0.92609	0.92608	0.92608		
$r_{\text{H-He}}$	aug-cc-pVQZ	0.92427	0.92446	0.92489	0.92517	0.92492	0.92490	0.92489	0.92489		
	aug-cc-pV5Z	0.92449	0.92422	0.92466	0.92493	0.92468	0.92466	0.92466	0.92466		
	aug-cc-pV6Z	0.92442	-	-	0.92486	0.92462	0.92459	-	-		
		1113.79	1115.08	1113.79	1112.36	1113.48	1113.73	1113.78	1113.79		
	aug-cc-pVDZ	965.84	966.08	965.57	965.30	965.50	965.55	965.57	965.57		
		1598.42	1609.66	1606.96	1594.95	1604.46	1606.58	1606.90	1606.87		
		1138.23	1139.76	1138.44	1136.78	1138.17	1138.39	1138.39	1138.43		
	aug-cc-pVTZ	958.83	958.71	958.27	958.36	902.07	958.27	958.26	958.26		
		1550.27	1563.85	1561.09	1546.69	1558.77	1560.80	1560.71	1561.00		
ω_1		1138.60	1140.20	1138.79	1137.06	1138.55	1138.74	1138.78	1138.79		
$\omega_2 = \omega_3$	aug-cc-pVQZ	956.63	956.36	955.88	956.12	955.95	955.87	955.88	955.88		
		1540.85	1555.00	1552.03	1537.06	1550.30	1551.64	1551.98	1552.03		
ω_4		1139.14	1140.76	1139.34	1137.60	1139.10	1139.30	1139.32	1139.34		
	aug-cc-pV5Z	952.72	952.43	951.93	952.21	952.00	951.93	951.91	950.25		
		1541.33	1555.58	1552.59	1537.60	1550.51	1552.29	1552.53	1550.45		
		1136.77	-	-	1137.58	1139.24	1138.12	-	-		
	aug-cc-pV6Z	952.28	-	-	951.80	951.61	952.65	-	-		
		1538.58	-	-	1537.01	1553.12	1551.77	-	-		

Tabla A.6: Frecuencias vibracionales anarmónicas ν_i del HHe_2^+ (D_{2h}). Cada valor se encuentra en cm^{-1} .

	Base	CASD	CASD(T)	CASDT	CASDTQ
		954.68	957.25	957.88	957.96
	cc-pVDZ	893.34	894.19	894.42	894.44
ν_1		1468.61	1476.43	1478.27	1478.45
		904.50	908.53	909.19	909.29
$\nu_2 = \nu_3$	cc-pVTZ	886.28	887.13	887.24	887.26
ν_4		1380.44	1388.79	1390.20	1390.37
		894.10	898.58	899.26	899.37
	cc-pVQZ	883.83	884.60	884.68	884.70
		1346.68	1355.69	1357.14	1357.35
		892.84	901.07	898.02	
	cc-pV5Z	883.41	882.35	884.16	—
		1343.64	1346.96	1354.21	
		899.99	903.03	903.73	903.83
	aug-cc-pVDZ	860.21	861.07	861.25	861.28
ν_1		1379.72	1387.17	1388.85	1389.04
		897.56	902.07	902.45	902.54
ν_2	aug-cc-pVTZ	887.67	888.44	888.48	888.50
$\nu_3 = \nu_4$		1360.89	1369.86	1370.98	1371.16
		892.77	890.77	898.40	
	aug-cc-pVQZ	880.76	881.46	881.51	—
		1344.71	1349.33	1355.53	

A.3. Frecuencias vibracionales para HHeF y HeBeO

Tabla A.7: Frecuencias armónicas para los sistemas HHeF y HeBeO (C_{2v}). Los diversos valores demuestran que ambas estructuras son mínimos dentro de la SEP. Todas las cantidades se reportan en cm^{-1} .

Base	Frecuencia	HHeF		HeBeO	
		CASD	CASD(T)	CASD	CASD(T)
aug-cc-pVDZ	ω_1	981.52	963.62	435.20	427.53
	ω_2	2743.78	2151.76	1570.13	1494.42
	ω_3	809.91	792.88	200.82	201.80
	ω_4	809.91	792.88	200.82	201.80
aug-cc-pVTZ	ω_1	1009.07	1002.93	535.59	520.36
	ω_2	2837.12	2313.19	1633.67	1512.72
	ω_3	793.10	788.71	148.07	183.15
	ω_4	793.10	788.71	148.07	183.15
aug-cc-pVQZ	ω_1	1009.50	1008.97	539.54	534.07
	ω_2	2929.93	2420.38	1641.41	1554.61
	ω_3	780.49	783.31	178.08	166.11
	ω_4	780.49	783.31	178.08	166.11
aug-cc-pV5Z	ω_1	1011.46	1032.07	511.15	511.93
	ω_2	2936.04	2439.92	1643.39	1584.23
	ω_3	783.22	769.36	198.77	197.94
	ω_4	783.22	769.36	198.77	197.94

Datos complementarios para la interacción CH₄···H₂O

B.1. Geometrías y distorsiones (CASD(T)/aug-cc-pVTZ).

Tabla B.1: Parámetros geométricos y magnitud de las distorsiones para las geometrías optimizadas a nivel CASD(T)/aug-cc-pVTZ. Las coordenadas para las estructuras se proporcionan en la Tabla (B.2). Distancias de enlace en Å y ángulos en grados.

$\theta = 0$; $r_{C-O} = 4.44334$ $D_e = -0.224 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 19.5$; $r_{C-O} = 4.22809$ $D_e = -0.336 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.09024$	$\delta = 0.00033$	$r_{CH_1} = 1.09051$	$\delta = 0.00060$
$r_{CH_2} = 1.08969$	$\delta = -0.00022$	$r_{CH_2} = 1.08959$	$\delta = -0.00032$
$r_{CH_3} = 1.08955$	$\delta = -0.00036$	$r_{CH_3} = 1.08956$	$\delta = -0.00035$
$r_{CH_4} = 1.08955$	$\delta = -0.00036$	$r_{CH_4} = 1.08956$	$\delta = -0.00035$
$A_{H_1CH_2} = 109.418$	$\delta = -0.054$	$A_{H_1CH_2} = 109.856$	$\delta = 0.384$
$A_{H_1CH_3} = 109.258$	$\delta = -0.214$	$A_{H_1CH_3} = 108.852$	$\delta = -0.619$
$A_{H_2CH_3} = 109.626$	$\delta = 0.155$	$A_{H_2CH_3} = 109.809$	$\delta = 0.337$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96155$	$\delta = -0.00003$	$r_{OH_5} = 0.96162$	$\delta = 0.00004$
$r_{OH_6} = 0.96172$	$\delta = 0.00014$	$r_{OH_6} = 0.96171$	$\delta = 0.00013$
$A_{H_5OH_6} = 104.144$	$\delta = -0.036$	$A_{H_5OH_6} = 104.111$	$\delta = -0.069$

B.1 Geometrías y distorsiones (CASD(T)/aug-cc-pVTZ).

$\theta = 31.6$; $r_{C-O} = 3.96878$ $D_e = -0.532 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 40.1$; $r_{C-O} = 3.79551$ $D_e = -0.727 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.09095$	$\delta = 0.00104$	$r_{CH_1} = 1.09131$	$\delta = 0.00140$
$r_{CH_2} = 1.08970$	$\delta = -0.00021$	$r_{CH_2} = 1.09005$	$\delta = 0.00014$
$r_{CH_3} = 1.08955$	$\delta = -0.00036$	$r_{CH_3} = 1.08953$	$\delta = -0.00038$
$r_{CH_4} = 1.08955$	$\delta = -0.00036$	$r_{CH_4} = 1.08953$	$\delta = -0.00038$
$A_{H_1CH_2} = 110.231$	$\delta = 0.760$	$A_{H_1CH_2} = 110.449$	$\delta = 0.978$
$A_{H_1CH_3} = 108.563$	$\delta = -0.909$	$A_{H_1CH_3} = 108.517$	$\delta = -0.954$
$A_{H_2CH_3} = 109.895$	$\delta = 0.423$	$A_{H_2CH_3} = 109.818$	$\delta = 0.346$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96177$	$\delta = 0.00019$	$r_{OH_5} = 0.96188$	$\delta = 0.00030$
$r_{OH_6} = 0.96168$	$\delta = 0.00010$	$r_{OH_6} = 0.96163$	$\delta = 0.00005$
$A_{H_5OH_6} = 104.130$	$\delta = -0.050$	$A_{H_5OH_6} = 104.178$	$\delta = -0.002$
$\theta = 59.5$; $r_{C-O} = 3.68037$ $D_e = -0.901 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 79.9$; $r_{C-O} = 4.03030$ $D_e = -0.461 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.09062$	$\delta = 0.00071$	$r_{CH_1} = 1.08942$	$\delta = -0.00049$
$r_{CH_2} = 1.09139$	$\delta = 0.00148$	$r_{CH_2} = 1.09096$	$\delta = 0.00105$
$r_{CH_3} = 1.08950$	$\delta = -0.00041$	$r_{CH_3} = 1.08958$	$\delta = -0.00033$
$r_{CH_4} = 1.08950$	$\delta = -0.00041$	$r_{CH_4} = 1.08958$	$\delta = -0.00033$
$A_{H_1CH_2} = 110.465$	$\delta = 0.994$	$A_{H_1CH_2} = 109.968$	$\delta = 0.497$
$A_{H_1CH_3} = 109.506$	$\delta = 0.035$	$A_{H_1CH_3} = 109.929$	$\delta = 0.458$
$A_{H_2CH_3} = 109.806$	$\delta = -0.665$	$A_{H_2CH_3} = 108.656$	$\delta = -0.815$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96197$	$\delta = 0.00039$	$r_{OH_5} = 0.96175$	$\delta = 0.00018$
$r_{OH_6} = 0.96159$	$\delta = 0.00001$	$r_{OH_6} = 0.96168$	$\delta = 0.00010$
$A_{H_5OH_6} = 104.258$	$\delta = 0.079$	$A_{H_5OH_6} = 104.223$	$\delta = 0.043$

B.1 Geometrías y distorsiones (CASD(T)/aug-cc-pVTZ).

$\theta = 89.1$; $r_{C-O} = 4.22315$ $D_e = -0.324 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 100.5$; $r_{C-O} = 4.39594$ $D_e = -0.236 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.08937$	$\delta = -0.00054$	$r_{CH_1} = 1.08945$	$\delta = -0.00046$
$r_{CH_2} = 1.09060$	$\delta = 0.00069$	$r_{CH_2} = 1.09034$	$\delta = 0.00043$
$r_{CH_3} = 1.08960$	$\delta = -0.00031$	$r_{CH_3} = 1.08962$	$\delta = -0.00029$
$r_{CH_4} = 1.08960$	$\delta = -0.00031$	$r_{CH_4} = 1.08962$	$\delta = -0.00029$
$A_{H_1CH_2} = 110.683$	$\delta = 0.212$	$A_{H_1CH_2} = 109.394$	$\delta = -0.078$
$A_{H_1CH_3} = 109.835$	$\delta = 0.364$	$A_{H_1CH_3} = 109.706$	$\delta = 0.235$
$A_{H_2CH_3} = 108.904$	$\delta = -0.567$	$A_{H_2CH_3} = 109.183$	$\delta = -0.288$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96164$	$\delta = 0.00006$	$r_{OH_5} = 0.96157$	$\delta = -0.00001$
$r_{OH_6} = 0.96171$	$\delta = 0.00013$	$r_{OH_6} = 0.96172$	$\delta = 0.00014$
$A_{H_5OH_6} = 104.195$	$\delta = 0.016$	$A_{H_5OH_6} = 104.165$	$\delta = -0.015$
$\theta = 119.7$; $r_{C-O} = 4.37424$ $D_e = -0.259 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 139.8$; $r_{C-O} = 3.97341$ $D_e = -0.523 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.08967$	$\delta = -0.00024$	$r_{CH_1} = 1.09003$	$\delta = 0.00012$
$r_{CH_2} = 1.09015$	$\delta = 0.00024$	$r_{CH_2} = 1.09030$	$\delta = 0.00039$
$r_{CH_3} = 1.08964$	$\delta = -0.00027$	$r_{CH_3} = 1.08972$	$\delta = -0.00019$
$r_{CH_4} = 1.08964$	$\delta = -0.00027$	$r_{CH_4} = 1.08972$	$\delta = -0.00019$
$A_{H_1CH_2} = 109.000$	$\delta = -0.472$	$A_{H_1CH_2} = 108.478$	$\delta = -0.994$
$A_{H_1CH_3} = 109.499$	$\delta = 0.028$	$A_{H_1CH_3} = 109.158$	$\delta = -0.313$
$A_{H_2CH_3} = 109.568$	$\delta = 0.097$	$A_{H_2CH_3} = 110.107$	$\delta = 0.635$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96157$	$\delta = -0.00001$	$r_{OH_5} = 0.96175$	$\delta = 0.00018$
$r_{OH_6} = 0.96172$	$\delta = 0.00014$	$r_{OH_6} = 0.96169$	$\delta = 0.00011$
$A_{H_5OH_6} = 104.122$	$\delta = -0.058$	$A_{H_5OH_6} = 104.119$	$\delta = -0.060$

B.1 Geometrías y distorsiones (CASD(T)/aug-cc-pVTZ).

$\theta = 150.7$; $r_{C-O} = 3.73455$ $D_e = -0.791 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 160.1$; $r_{C-O} = 3.58907$ $D_e = -1.018 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.09012$	$\delta = 0.00021$	$r_{CH_1} = 1.08995$	$\delta = 0.00004$
$r_{CH_2} = 1.09069$	$\delta = 0.00078$	$r_{CH_2} = 1.09106$	$\delta = 0.00115$
$r_{CH_3} = 1.08993$	$\delta = 0.00002$	$r_{CH_3} = 1.09025$	$\delta = 0.00034$
$r_{CH_4} = 1.08993$	$\delta = 0.00002$	$r_{CH_4} = 1.09025$	$\delta = 0.00034$
$A_{H_1CH_2} = 108.332$	$\delta = -1.139$	$A_{H_1CH_2} = 108.485$	$\delta = -0.986$
$A_{H_1CH_3} = 108.986$	$\delta = -0.485$	$A_{H_1CH_3} = 108.993$	$\delta = -0.478$
$A_{H_2CH_3} = 110.316$	$\delta = 0.844$	$A_{H_2CH_3} = 110.225$	$\delta = 0.754$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96190$	$\delta = 0.00032$	$r_{OH_5} = 0.96199$	$\delta = 0.00041$
$r_{OH_6} = 0.96164$	$\delta = 0.00006$	$r_{OH_6} = 0.96160$	$\delta = 0.00002$
$A_{H_5OH_6} = 104.167$	$\delta = -0.012$	$A_{H_5OH_6} = 104.207$	$\delta = 0.027$
$\theta = 199.8$; $r_{C-O} = 3.55935$ $D_e = -1.110 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 219.6$; $r_{C-O} = 3.62876$ $D_e = -1.069 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.08950$	$\delta = -0.00041$	$r_{CH_1} = 1.08960$	$\delta = -0.00031$
$r_{CH_2} = 1.08990$	$\delta = -0.00001$	$r_{CH_2} = 1.08948$	$\delta = -0.00043$
$r_{CH_3} = 1.09121$	$\delta = 0.00130$	$r_{CH_3} = 1.09124$	$\delta = 0.00133$
$r_{CH_4} = 1.09121$	$\delta = 0.00130$	$r_{CH_4} = 1.09124$	$\delta = 0.00133$
$A_{H_1CH_2} = 109.554$	$\delta = 0.083$	$A_{H_1CH_2} = 109.678$	$\delta = 0.207$
$A_{H_1CH_3} = 109.027$	$\delta = -0.444$	$A_{H_1CH_3} = 109.061$	$\delta = -0.410$
$A_{H_2CH_3} = 109.483$	$\delta = 0.012$	$A_{H_2CH_3} = 109.258$	$\delta = -0.214$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96200$	$\delta = 0.00042$	$r_{OH_5} = 0.96193$	$\delta = 0.00035$
$r_{OH_6} = 0.96164$	$\delta = 0.00006$	$r_{OH_6} = 0.96166$	$\delta = 0.00008$
$A_{H_5OH_6} = 104.181$	$\delta = 0.001$	$A_{H_5OH_6} = 104.189$	$\delta = 0.009$

B.1 Geometrías y distorsiones (CASD(T)/aug-cc-pVTZ).

$\theta = 258.7$; $r_{C-O} = 3.57738$ $D_e = -1.125 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 298.6$; $r_{C-O} = 3.54425$ $D_e = -1.095 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.08992$	$\delta = 0.00001$	$r_{CH_1} = 1.09116$	$\delta = 0.00125$
$r_{CH_2} = 1.08949$	$\delta = -0.00042$	$r_{CH_2} = 1.08976$	$\delta = -0.00015$
$r_{CH_3} = 1.09123$	$\delta = 0.00132$	$r_{CH_3} = 1.09042$	$\delta = 0.00051$
$r_{CH_4} = 1.09123$	$\delta = 0.00132$	$r_{CH_4} = 1.09042$	$\delta = 0.00051$
$A_{H_1CH_2} = 109.541$	$\delta = 0.069$	$A_{H_1CH_2} = 108.714$	$\delta = -0.758$
$A_{H_1CH_3} = 109.523$	$\delta = 0.052$	$A_{H_1CH_3} = 110.050$	$\delta = 0.579$
$A_{H_2CH_3} = 108.949$	$\delta = -0.522$	$A_{H_2CH_3} = 109.109$	$\delta = -0.362$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96197$	$\delta = 0.00039$	$r_{OH_5} = 0.96205$	$\delta = 0.00047$
$r_{OH_6} = 0.96164$	$\delta = 0.00006$	$r_{OH_6} = 0.96159$	$\delta = 0.00001$
$A_{H_5OH_6} = 104.209$	$\delta = 0.030$	$A_{H_5OH_6} = 104.215$	$\delta = 0.035$
$\theta = 319.5$; $r_{C-O} = 3.82115$ $D_e = -0.656 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\theta = 340.6$; $r_{C-O} = 4.25565$ $D_e = -0.305 \text{ kcal mol}^{-1}$	
Valores optimizados	Distorsión	Valores optimizados	Distorsión
Metano		Metano	
$r_{CH_1} = 1.09071$	$\delta = 0.00080$	$r_{CH_1} = 1.09025$	$\delta = 0.00034$
$r_{CH_2} = 1.09010$	$\delta = 0.00019$	$r_{CH_2} = 1.08987$	$\delta = -0.00004$
$r_{CH_3} = 1.08970$	$\delta = -0.00021$	$r_{CH_3} = 1.08952$	$\delta = -0.00039$
$r_{CH_4} = 1.08970$	$\delta = -0.00021$	$r_{CH_4} = 1.08952$	$\delta = -0.00039$
$A_{H_1CH_2} = 108.450$	$\delta = -1.021$	$A_{H_1CH_2} = 108.949$	$\delta = -0.522$
$A_{H_1CH_3} = 110.132$	$\delta = 0.661$	$A_{H_1CH_3} = 109.624$	$\delta = 0.152$
$A_{H_2CH_3} = 109.163$	$\delta = -0.308$	$A_{H_2CH_3} = 109.466$	$\delta = -0.005$
Agua		Agua	
$r_{OH_5} = 0.96189$	$\delta = 0.00032$	$r_{OH_5} = 0.96164$	$\delta = 0.00006$
$r_{OH_6} = 0.96165$	$\delta = 0.00007$	$r_{OH_6} = 0.96171$	$\delta = 0.00013$
$A_{H_5OH_6} = 104.235$	$\delta = 0.056$	$A_{H_5OH_6} = 104.191$	$\delta = 0.011$

Tabla B.2: Coordenadas cartesianas para las estructuras optimizadas a nivel CASD(T)/aug-cc-pVTZ.

$\theta = 0^\circ$				$\theta = 19.4^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.089690	0.000000	0.000000	H ₁	1.089590	0.000000	0.000000
H ₂	-0.362450	0.000000	-1.028226	H ₂	-0.370393	0.000000	-1.025684
H ₃	-0.365954	-0.890552	0.510022	H ₃	-0.369227	-0.890563	0.507650
H ₄	-0.365954	0.890552	0.510022	H ₄	-0.369227	0.890563	0.507650
O	-1.443772	0.000000	-4.202238	O	-0.029710	0.000000	-4.227987
H ₅	-1.131337	0.000000	-3.292864	H ₅	-0.022953	0.000000	-3.266391
H ₆	-0.638169	0.000000	-4.727508	H ₆	0.901314	0.000000	-4.469002
$\theta = 31.6^\circ$				$\theta = 40.1^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.089702	0.000000	0.000000	H ₁	1.090047	0.000000	0.000000
H ₂	-0.377264	0.000000	-1.023645	H ₂	-0.381281	0.000000	-1.022532
H ₃	-0.370765	-0.890682	0.506298	H ₃	-0.369378	-0.890818	0.507026
H ₄	-0.370765	0.890682	0.506298	H ₄	-0.369378	0.890818	0.507026
O	0.783335	0.000000	-3.890707	O	1.275830	0.000000	-3.574650
H ₅	0.593507	0.000000	-2.947860	H ₅	0.952502	0.000000	-2.668743
H ₆	1.743908	0.000000	-3.936784	H ₆	2.233089	0.000000	-3.483076
$\theta = 48.7^\circ$				$\theta = 59.5^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.091528	0.000000	0.000000	H ₁	1.091392	0.000000	0.000000
H ₂	-0.382493	0.000000	-1.021450	H ₂	-0.381326	0.000000	-1.021780
H ₃	-0.355507	-0.890949	0.516623	H ₃	-0.351220	-0.891008	0.519376
H ₄	-0.355507	0.890949	0.516623	H ₄	-0.351220	0.891008	0.519376
O	1.702152	0.000000	-3.173839	O	2.317925	0.000000	-2.858736
H ₅	1.480082	0.000000	-2.237845	H ₅	1.712071	0.000000	-2.111525
H ₆	2.663567	0.000000	-3.190867	H ₆	3.190990	0.000000	-2.455741

B.1 Geometrías y distorsiones (CASD(T)/aug-cc-pVTZ).

$\theta = 79.9^\circ$				$\theta = 89.1^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.090958	0.000000	0.000000	H ₁	1.090601	0.000000	0.000000
H ₂	-0.372032	0.000000	-1.023924	H ₂	-0.366916	0.000000	-1.025717
H ₃	-0.348548	-0.890749	0.521791	H ₃	-0.353018	-0.890677	0.518944
H ₄	-0.348548	0.890749	0.521791	H ₄	-0.353018	0.890677	0.518944
O	3.487184	0.000000	-2.020619	O	3.952962	0.000000	-1.486302
H ₅	2.655035	0.000000	-1.538437	H ₅	3.052845	0.000000	-1.147861
H ₆	4.158984	0.000000	-1.332496	H ₆	4.501844	0.000000	-0.696612
$\theta = 100.5^\circ$				$\theta = 110.5^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.090340	0.000000	0.000000	H ₁	1.090227	0.000000	0.000000
H ₂	-0.361760	0.000000	-1.027634	H ₂	-0.358153	0.000000	-1.029007
H ₃	-0.358034	-0.890663	0.515558	H ₃	-0.361622	-0.890739	0.512940
H ₄	-0.358034	0.890663	0.515558	H ₄	-0.361622	0.890739	0.512940
O	4.343562	0.000000	-0.676584	O	4.441831	0.000000	0.082130
H ₅	3.393454	0.000000	-0.528588	H ₅	3.480549	0.000000	0.104813
H ₆	4.719624	0.000000	0.208561	H ₆	4.654740	0.000000	1.042669
$\theta = 119.7^\circ$				$\theta = 139.8^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.090152	0.000000	0.000000	H ₁	1.090300	0.000000	0.000000
H ₂	-0.354757	0.000000	-1.030307	H ₂	-0.345469	0.000000	-1.033836
H ₃	-0.364955	-0.890890	0.510326	H ₃	-0.374609	-0.891575	0.502241
H ₄	-0.364955	0.890890	0.510326	H ₄	-0.374609	0.891575	0.502241
O	4.297646	0.000000	0.815004	O	3.395610	0.000000	2.063452
H ₅	3.352914	0.000000	0.635845	H ₅	2.573711	0.000000	1.563998
H ₆	4.354411	0.000000	1.775047	H ₆	3.111758	0.000000	2.982298
$\theta = 150.7^\circ$				$\theta = 160.1^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.090692	0.000000	0.000000	H ₁	1.091055	0.000000	0.000000
H ₂	-0.342868	0.000000	-1.034793	H ₂	-0.345578	0.000000	-1.033713
H ₃	-0.378415	-0.892082	0.498947	H ₃	-0.376914	-0.892437	0.500142
H ₄	-0.378415	0.892082	0.498947	H ₄	-0.376914	0.892437	0.500142
O	2.760182	0.000000	2.515598	O	2.230809	0.000000	2.811571
H ₅	2.049251	0.000000	1.867663	H ₅	1.632877	0.000000	2.057975
H ₆	2.306077	0.000000	3.363263	H ₆	1.647247	0.000000	3.575856

B.1 Geometrías y distorsiones (CASD(T)/aug-cc-pVTZ).

$\theta = 175.8^\circ$				$\theta = 199.8^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.090684	0.000000	0.000000	H ₁	1.089899	0.000000	0.000000
H ₂	-0.358307	0.000000	-1.028902	H ₂	-0.364656	0.000000	-1.026659
H ₃	-0.368783	-0.893497	0.505888	H ₃	-0.363952	-0.895236	0.506793
H ₄	-0.368783	0.893497	0.505888	H ₄	-0.363952	0.895236	0.506793
O	1.375927	0.000000	3.186949	O	-0.015646	0.000000	3.559316
H ₅	0.693493	0.000000	3.864406	H ₅	-0.011417	0.000000	2.597324
H ₆	0.887306	0.000000	2.358190	H ₆	-0.949006	0.000000	3.790806
$\theta = 210.3^\circ$				$\theta = 219.6^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.089605	0.000000	0.000000	H ₁	1.089482	0.000000	0.000000
H ₂	-0.366247	0.000000	-1.026156	H ₂	-0.366906	0.000000	-1.025963
H ₃	-0.361916	-0.896112	0.506766	H ₃	-0.359907	-0.896674	0.507190
H ₄	-0.361916	0.896112	0.506766	H ₄	-0.359907	0.896674	0.507190
O	-0.668735	0.000000	3.538802	O	-1.236816	0.000000	3.411480
H ₅	-0.490112	0.000000	2.593568	H ₅	-0.908955	0.000000	2.507149
H ₆	-1.628609	0.000000	3.597222	H ₆	-2.193653	0.000000	3.315312
$\theta = 239.8^\circ$				$\theta = 258.7^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.089459	0.000000	0.000000	H ₁	1.089488	0.000000	0.000000
H ₂	-0.366650	0.000000	-1.026133	H ₂	-0.364552	0.000000	-1.027144
H ₃	-0.355933	-0.896894	0.509574	H ₃	-0.354354	-0.895718	0.512735
H ₄	-0.355933	0.896894	0.509574	H ₄	-0.354354	0.895718	0.512735
O	-2.342008	0.000000	2.781032	O	-3.070152	0.000000	1.836241
H ₅	-1.722396	0.000000	2.045269	H ₅	-2.244579	0.000000	1.342470
H ₆	-3.207080	0.000000	2.360980	H ₆	-3.751235	0.000000	1.157358
$\theta = 269.2^\circ$				$\theta = 281.1^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.089483	0.000000	0.000000	H ₁	1.089508	0.000000	0.000000
H ₂	-0.362375	0.000000	-1.028240	H ₂	-0.356817	0.000000	-1.030954
H ₃	-0.354840	-0.894621	0.514196	H ₃	-0.357116	-0.892751	0.515227
H ₄	-0.354840	0.894621	0.514196	H ₄	0.357116	0.892751	0.515227
O	-3.314994	0.000000	1.221191	O	-3.443527	0.000000	0.484850
H ₅	-2.412294	0.000000	0.888651	H ₅	-2.512117	0.000000	0.243931
H ₆	-3.858733	0.000000	0.428054	H ₆	-3.906299	0.000000	-0.358061

B.1 Geometrías y distorsiones (CASD(T)/aug-cc-pVTZ).

$\theta = 298.6^\circ$				$\theta = 319.5^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.089759	0.000000	0.000000	H ₁	1.090097	0.000000	0.000000
H ₂	-0.350085	0.000000	-1.0334796	H ₂	-0.345187	0.000000	-1.034642
H ₃	-0.356963	-0.892038	0.515626	H ₃	-0.357698	-0.891380	0.514721
H ₄	-0.356963	0.892038	0.515626	H ₄	-0.357698	0.891380	0.514721
O	-3.482023	0.000000	-0.440575	O	-3.272307	0.000000	-1.973110
H ₅	-2.534189	0.000000	-0.605359	H ₅	-2.448571	0.000000	-1.476420
H ₆	-3.554994	0.000000	-1.564171	H ₆	-2.993504	0.000000	-2.893456

$\theta = 328.9^\circ$				$\theta = 340.6^\circ$			
Átomo	X	Y	Z	Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.090025	0.000000	0.000000	H ₁	1.089866	0.000000	0.000000
H ₂	-0.348369	0.000000	-1.033290	H ₂	-0.354033	0.000000	-1.031170
H ₃	-0.360108	-0.891106	0.513222	H ₃	-0.363089	-0.890823	0.511532
H ₄	-0.360108	0.891106	0.513222	H ₄	-0.363089	0.890823	0.511532
O	-3.067610	0.000000	-2.594518	O	-2.639002	0.000000	-3.338602
H ₅	-2.333272	0.000000	-1.973430	H ₅	-2.042675	0.000000	-2.584189
H ₆	-2.645990	0.000000	-3.458853	H ₆	-2.053753	0.000000	-4.101736

Mínimo secundario			
Átomo	X	Y	Z
C	0.000000	0.000000	0.000000
H ₁	1.090581	0.000000	0.000000
H ₂	-0.366363	0.000000	-1.026478
H ₃	-0.359514	-0.889489	0.518446
H ₄	-0.359514	0.889489	0.518446
O	-1.194885	0.000000	-3.477828
H ₅	-2.104550	0.000000	-3.789962
H ₆	-0.668289	0.000000	-4.282573

B.2. Geometría del LBC y tablas adicionales del APF

Tabla B.3: Coordenadas cartesianas para la geometría del mínimo global optimizadas al LBC. Ver Figura 4.5.

Átomo	X	Y	Z
C	1.823844	-0.003789	0.000000
H ₁	1.594245	-1.066623	0.000000
H ₂	2.901969	0.125360	0.000000
H ₃	1.409184	0.463807	-0.889463
H ₄	1.409184	0.463807	0.889463
O	-1.654086	0.061686	0.000000
H ₅	-0.712247	-0.116237	0.000000
H ₆	-2.064461	-0.803669	0.000000

Tabla B.4: Resultados para el análisis de punto focal aplicado sobre la estructura del mínimo global optimizada a nivel CASD(T)/aug-cc-pVTZ. Todos los valores se expresan en $kcal\ mol^{-1}$.

	HF	δ MP2	δ CASD	δ CASD(T)	δ CASDT	δ CASDT(Q)	D_e
DZ	0.07179	-1.00040	0.14944	-0.11605	-0.00332	-0.00588	-0.90443
TZ	0.09453	-1.22841	0.18689	-0.17926	-0.00023	-0.00985	-1.13632
QZ	0.16214	-1.25982	0.18958	-0.19763	[-0.00023]	[-0.00985]	-1.11580
5Z	0.23683	-1.24087	0.16799	-0.20167	[-0.00023]	[-0.00985]	-1.04781
6Z	0.26346	-1.23044	0.15922	-0.20123	[-0.00023]	[-0.00985]	-1.01907
LBC	0.27057	-1.21611	0.14719	-0.20062	[-0.00023]	[-0.00985]	-1.00905

$$(D_e)^{\text{APF}} = (D_e)^{\text{LBC}} + \Delta_{\text{core}}^{\text{CASD(T)/cc-pCVQZ}} + \Delta_{\text{CDBO}}^{\text{CASD/aug-cc-pVQZ}} + \Delta_{\text{rel}}^{\text{CASD(T)/cc-pCVQZ}}$$

$$(D_e)^{\text{APF}} = -1.00905 - 0.00651 - 0.00748 + 0.00115 = \mathbf{-1.02189}$$

Tabla B.5: Resultados para el análisis de punto focal aplicado sobre la estructura del mínimo global optimizada a nivel CASD(T)/aug-cc-pVQZ. Todos los valores se expresan en $kcal\ mol^{-1}$.

	HF	δ MP2	δ CASD	δ CASD(T)	δ CASDT	δ CASDT(Q)	D_e
DZ	0.10427	-1.00023	0.14529	-0.11528	-0.00331	-0.00586	-0.87513
TZ	0.12788	-1.22341	0.18275	-0.17776	-0.00017	-0.00975	-1.10045
QZ	0.19468	-1.25606	0.18575	-0.19636	[-0.00017]	[-0.00975]	-1.08192
5Z	0.26663	-1.23977	0.16521	-0.20079	[-0.00017]	[-0.00975]	-1.01864
6Z	0.29120	-1.23114	0.15712	-0.20073	[-0.00017]	[-0.00975]	-0.99237
LBC	0.29772	-1.21927	0.14602	-0.20067	[-0.00017]	[-0.00975]	-0.98612

$$(D_e)^{APF} = (D_e)^{LBC} + \Delta_{core}^{CASD(T)/cc-pCVQZ} + \Delta_{CDBO}^{CASD/aug-cc-pVQZ} + \Delta_{rel}^{CASD(T)/cc-pCVQZ}$$

$$(D_e)^{APF} = -0.98612 - 0.00585 - 0.00565 + 0.00101 = \mathbf{-0.99661}$$

Bibliografía

- [1] Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 143–168.
- [2] Riley, K. E.; Hobza, P. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 3–17.
- [3] Desiraju, G. R. *Nature* **2001**, *412*, 397–400.
- [4] Hobza, P.; Müller-Dethlefs, K. *Non-covalent interactions: Theory and experiment*; Royal Society of Chemistry, 2010.
- [5] Kaplan, I. G. *Intermolecular interactions: Physical picture, Computational methods and Model potentials*; John Wiley & Sons, 2006.
- [6] Rappe, A.; Bernstein, E. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 6117–6128.
- [7] Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 304–326.
- [8] Řezáč, J.; Hobza, P. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 2151–2155.
- [9] Řezáč, J.; Hobza, P. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 5038–5071.
- [10] Jurečka, P.; Šponer, J.; Černý, J.; Hobza, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1985–1993.
- [11] Takatani, T.; Hohenstein, E. G.; Malagoli, M.; Marshall, M. S.; Sherrill, C. D. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 144104.

- [12] Marshall, M. S.; Burns, L. A.; Sherrill, C. D. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 194102.
- [13] Hobza, P. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 663–672.
- [14] Řezáč, J.; Riley, K. E.; Hobza, P. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 4285–4292.
- [15] Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chemical Physics Letters* **1989**, *157*, 479–483.
- [16] Olsen, J.; Jorgensen, P.; Koch, H.; Balkova, A.; Bartlett, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 8007–8015.
- [17] Almora-Díaz, C. X.; Rivera-Arrieta, H. I.; Bunge, C. F. *Advances in Quantum Chemistry* **2016**, *72*, 129–176.
- [18] Almora-Díaz, C. X.; Ramírez-Solís, A.; Bunge, C. F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 4953–4964.
- [19] Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 18A301.
- [20] Klimeš, J.; Michaelides, A. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 120901.
- [21] Anderson, B. J.; Tester, J. W.; Trout, B. L. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 18705–18715.
- [22] Barnes, B. C.; Sum, A. K. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2013**, *2*, 184–190.
- [23] English, N. J.; MacElroy, J. *Chemical Engineering Science* **2015**, *121*, 133–156.
- [24] Kirschke, S. et al. *Nature Geoscience* **2013**, *6*, 813.

-
- [25] Pauling, L.; Wilson, E. B. *Introduction to quantum mechanics with applications to chemistry*; Dover Publications, 2012.
- [26] Levine, I. N. *Química cuántica*; Pearson Educación, 2001.
- [27] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928; pp 111–132.
- [28] Hylleraas, E. A. *Reviews of Modern Physics* **1963**, *35*, 421–430.
- [29] Hylleraas, E. A. *Zeitschrift für Physik* **1929**, *54*, 347–366.
- [30] Pekeris, C. L. *Physical Review* **1958**, *112*, 1649–1658.
- [31] Herzberg, G. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1958**, *248*, 309–332.
- [32] Kandula, D. Z.; Gohle, C.; Pinkert, T. J.; Ubachs, W.; Eikema, K. S. *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 063001.
- [33] Jáuregui, R.; Bunge, C. F.; Ley-Koo, E. *Physical Review A* **1997**, *55*, 1781–1784.
- [34] Lewars, E. G. *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*; Springer, 2016.
- [35] Stanton, J. F. et al. *CFOUR, Coupled-Cluster Techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package with the integral packages MOLECULE*; (Almlöf, J.; Taylor, P. R.), *PROPS* (Taylor, P. R.), *ABACUS* (Helgaker, T. ; Jensen, H. J. ; Jorgensen, P. ; Olsen, J.), and *ECP* routines by Mitin, A. V. ; van Wüllen, For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [36] Werner, H. J. et al. *MOLPRO, a package of ab initio programs*; version 2010.1, <http://www.molpro.net>.

-
- [37] Parrish, R. M. et al. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13*, 3185–3197.
- [38] Kállay, M.; Rolik, Z.; Ladjánszki, I.; Szegedy, L.; Ladóczki, B.; Csontos, J.; Kornis, B. *MRCC, a quantum chemical program suite*; <http://www.mrcc.hu>.
- [39] Shao, Y. et al. *Molecular Physics* **2015**, *113*, 184–215.
- [40] Boys, S.; Rajagopal, P. *Advances in Quantum Chemistry* **1966**, *2*, 1–24.
- [41] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, 2006.
- [42] Arfken, G. B.; Weber, H. J.; Harris, F. E. *Mathematical Methods for Physicists: a comprehensive guide*; Academic Press, 2013.
- [43] Ritz, W. *J. Reine Angew. Math.* **1909**, *135*, 1–61.
- [44] MacDonald, J. K. L. *Physical Review* **1933**, *43*, 830–833.
- [45] Balasubramanian, K. *Relativistic Effects in Chemistry. Part A: Theory and Techniques*; John Wiley & Sons, 1997.
- [46] Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1928**, *117*, 610–624.
- [47] Bunge, C. F.; Ley-Koo, E.; Jáuregui, R. *Molecular Physics* **2000**, *98*, 1067–1073.
- [48] Bunge, C. F.; Ley-Koo, E.; Jáuregui, R. *International Journal of Quantum Chemistry* **2000**, *80*, 461–470.
- [49] Breit, G. *Physical Review* **1932**, *39*, 616–625.
- [50] McWeeny, R. *Methods of molecular quantum mechanics*; Academic Press, 1992.
- [51] Mulliken, R. S. *Physical Review* **1932**, *41*, 49–72.
-

-
- [52] Pilar, F. L. *Elementary quantum chemistry*; Dover Publications, 2013.
- [53] Lennard-Jones, J. E. *Transactions of the Faraday Society* **1929**, *25*, 668–686.
- [54] Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Olsen, J. *Molecular electronic-structure theory*; John Wiley & Sons, 2000.
- [55] Dunning Jr, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [56] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [57] Dill, J. D.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *62*, 2921–2923.
- [58] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650–654.
- [59] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 939–947.
- [60] Kendall, R. A.; Dunning Jr, T. H.; Harrison, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [61] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928; pp 89–110.
- [62] Slater, J. C. *Physical Review* **1929**, *34*, 1293–1323.
- [63] Slater, J. C. *Physical Review* **1930**, *35*, 210–211.
- [64] Fock, V. *Zeitschrift für Physik* **1930**, *61*, 126–148.
- [65] Roothaan, C. C. J. *Reviews of Modern Physics* **1951**, *23*, 69–89.

- [66] Löwdin, P.-O. *Physical Review* **1955**, *97*, 1474–1489.
- [67] Löwdin, P.-O. *Advances in Chemical Physics* **1959**, *2*, 207–322.
- [68] Sherrill, C. D.; Schaefer, H. F. *Advances in Quantum Chemistry* **1999**, *34*, 143–269.
- [69] Bunge, C. F. *Advances in Quantum Chemistry* **2017**, *74*, 53–82.
- [70] Wigner, E. *Group theory and its applications to the quantum theory of atomic spectra*; Academic Press, New York, 1959.
- [71] Gray, N. M.; Wills, L. A. *Physical Review* **1931**, *38*, 248–255.
- [72] Löwdin, P.-O. *Reviews of Modern Physics* **1962**, *34*, 520–530.
- [73] Löwdin, P.-O. *Reviews of Modern Physics* **1964**, *36*, 966–976.
- [74] Bunge, A. V.; Bunge, C. F.; Jáuregui, R.; Cisneros, G. *Computers & Chemistry* **1989**, *13*, 201–222.
- [75] Bunge, A. V.; Bunge, C. F.; Jáuregui, R.; Cisneros, G. *Computers & Chemistry* **1989**, *13*, 239–254.
- [76] Cisneros, G.; Jáuregui, R.; Bunge, C. F.; Bunge, A. V. *Computers & Chemistry* **1989**, *13*, 255–270.
- [77] Bartlett, R. J.; Musiał, M. *Reviews of Modern Physics* **2007**, *79*, 291–352.
- [78] Bartlett, R. J. *Molecular Physics* **2010**, *108*, 2905–2920.
- [79] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 5968–5975.
- [80] Taylor, P. R. *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*; Springer, 1994; pp 125–202.

- [81] Almora-Díaz, C. A. Desarrollo de un método para cálculos de estructuras electrónicas de moléculas pequeñas (hasta 50 electrones) y sus aplicaciones. Ph.D. thesis, UNAM, 2015.
- [82] Almora-Díaz, C. X. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 184302.
- [83] Bunge, C. F. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 014107.
- [84] Bunge, C. F.; Carbó-Dorca, R. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 014108.
- [85] Sinanoğlu, O. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*, 706–717.
- [86] Brown, R. E. A Configuration Interaction Study of the States of the LiH molecule. Ph.D. thesis, Indiana University, 1967.
- [87] Coester, F.; Kümmel, H. *Nuclear Physics* **1960**, *17*, 477–485.
- [88] Čížek, J. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 4256–4266.
- [89] Paldus, J.; Čížek, J.; Shavitt, I. *Physical Review A* **1972**, *5*, 50–66.
- [90] Chung, H.; Braams, B.; Bartschat, K.; Császár, A.; Drake, G.; Kirchner, T.; Kokoouline, V.; Tennyson, J. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2016**, *49*, 363002.
- [91] East, A. L. L.; Allen, W. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 4638–4650.
- [92] Császár, A. G.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 9751–9764.
- [93] Gonzales, J. M.; Pak, C.; Cox, R. S.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F.; Császár, A. G.; Tarczay, G. *Chemistry-A European Journal* **2003**, *9*, 2173–2192.
- [94] Schuurman, M. S.; Muir, S. R.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 11586–11599.

-
- [95] Feller, D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 7059–7071.
- [96] Helgaker, T.; Klopper, W.; Koch, H.; Noga, J. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*, 9639–9646.
- [97] Noga, J.; Bartlett, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *86*, 7041–7050.
- [98] Bomble, Y. J.; Stanton, J. F.; Kállay, M.; Gauss, J. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 054101.
- [99] Tarczay, G.; Császár, A. G.; Klopper, W.; Quiney, H. M. *Molecular Physics* **2001**, *99*, 1769–1794.
- [100] Gauss, J.; Tajti, A.; Kállay, M.; Stanton, J. F.; Szalay, P. G. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 144111.
- [101] Grochala, W. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1632–1655.
- [102] Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Räsänen, M. *Nature* **2000**, *406*, 874–876.
- [103] Dong, X. et al. *Nature Chemistry* **2017**, *9*, 440–445.
- [104] Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer, H. F. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7164–7167.
- [105] Zhang, J.; Lv, J.; Li, H.; Feng, X.; Lu, C.; Redfern, S. A.; Liu, H.; Chen, C.; Ma, Y. *Physical Review Letters* **2018**, *121*, 255703.
- [106] Liang, J.-J.; Yang, C.-L.; Wang, L.-Z.; Zhang, Q.-G. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 094307.
- [107] Stancil, P.; Lepp, S.; Dalgarno, A. *The Astrophysical Journal* **1998**, *509*, 1–10.

- [108] Dalgarno, A. Molecular processes in the early Universe. *Journal of Physics: Conference Series*. 2005; pp 10–16.
- [109] Stephan, C. J.; Fortenberry, R. C. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2017**, *469*, 339–346.
- [110] Severino, G. *The Structure and Evolution of the Sun*; Springer, 2017.
- [111] Bovino, S.; Tacconi, M.; Gianturco, F. A.; Galli, D. *Astronomy & Astrophysics* **2011**, *529*, A140.
- [112] Geppert, W. D.; Larsson, M. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 8872–8905.
- [113] Wong, M. W. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6289–6290.
- [114] Takayanagi, T.; Motegi, H.; Taketsugu, Y.; Taketsugu, T. *Chemical Physics Letters* **2008**, *454*, 1–6.
- [115] Hargittai, M.; Hargittai, I. *International journal of Quantum Chemistry* **1992**, *44*, 1057–1067.
- [116] Mills, I. M. In *Molecular Spectroscopy: Modern Research*; Rao, K. N., Mathews, C. W., Eds.; Academic Press, 1972; Vol. 1; pp 115–140.
- [117] Stuart, J.; Matsen, F. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *41*, 1646–1650.
- [118] Wolniewicz, L. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 1087–1091.
- [119] Coxon, J. A.; Hajigeorgiou, P. G. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1999**, *193*, 306–318.
- [120] Tung, W.-C.; Pavanello, M.; Adamowicz, L. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 164305.

- [121] Stanke, M.; Kedziera, D.; Bubin, S.; Adamowicz, L. *Physical Review A* **2008**, *77*, 022506.
- [122] Pachucki, K.; Komasa, J. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 204314.
- [123] Pavanello, M.; Bubin, S.; Molski, M.; Adamowicz, L. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 104306.
- [124] Clabo Jr, D. A.; Allen, W. D.; Remington, R. B.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F. *Chemical Physics* **1988**, *123*, 187–239.
- [125] Allen, W. D.; Yamaguchi, Y.; Császár, A. G.; Clabo Jr, D. A.; Remington, R. B.; Schaefer III, H. F. *Chemical Physics* **1990**, *145*, 427–466.
- [126] Hollas, J. M. *Modern spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2004.
- [127] Perry, A. J.; Hodges, J. N.; Markus, C. R.; Kocheril, G. S.; McCall, B. J. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 101101.
- [128] Matsushima, F.; Oka, T.; Takagi, K. *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1664.
- [129] Tung, W.-C.; Pavanello, M.; Adamowicz, L. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 104309.
- [130] Viehland, L. A.; Johnsen, R.; Gray, B. R.; Wright, T. G. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 074306.
- [131] Ginter, M. L.; Ginter, D. S. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *48*, 2284–2291.
- [132] Liu, B. *Physical Review Letters* **1971**, *27*, 1251–1253.
- [133] Chang, D. T.; Gellene, G. I. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 4694–4699.
- [134] Lee, J.; Secret, D. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 6565–6575.

- [135] Kim, S. T.; Lee, J. S. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 4413–4418.
- [136] Engel, E. A.; Doss, N.; Harris, G. J.; Tennyson, J. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2005**, *357*, 471–477.
- [137] Borocci, S.; Bronzolino, N.; Grandinetti, F. *Chemical Physics Letters* **2005**, *406*, 179–183.
- [138] Kobayashi, T.; Kohno, Y.; Takayanagi, T.; Seki, K.; Ueda, K. *Computational and Theoretical Chemistry* **2012**, *991*, 48–55.
- [139] Zou, W.; Liu, Y.; Boggs, J. E. *Chemical Physics Letters* **2009**, *482*, 207–210.
- [140] Grochala, W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 14860–14868.
- [141] Zou, W.; Nori-Shargh, D.; Boggs, J. E. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *117*, 207–212.
- [142] Pan, S.; Moreno, D.; Cabellos, J. L.; Romero, J.; Reyes, A.; Merino, G.; Chattaraj, P. K. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *118*, 487–494.
- [143] Ungemach, S. R.; Schaefer III, H. F. *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 7898–7901.
- [144] Arunan, E. et al. *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 1619–1636.
- [145] Arunan, E. et al. *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 1637–1641.
- [146] Bolis, G.; Clementi, E.; Wertz, D.; Scheraga, H.; Tosi, C. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 355–360.
- [147] Woon, D. E.; Zeng, P.; Beck, D. R. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 7808–7812.

-
- [148] Szczęśniak, M.; Chalasiński, G.; Cybulski, S.; Cieplak, P. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 3078–3089.
- [149] Novoa, J. J.; Planas, M.; Rovira, M. C. *Chemical Physics Letters* **1996**, *251*, 33–46.
- [150] Cao, Z.; Tester, J. W.; Trout, B. L. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 2550–2559.
- [151] Akin-Ojo, O.; Szalewicz, K. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 134311.
- [152] Martins, J. B.; Politi, J. R.; Garcia, E.; Vilela, A. F.; Gargano, R. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 14818–14823.
- [153] Patkowski, K. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 154101.
- [154] Bartocci, A.; Frati, F.; Roncaratti, L. F.; Cappelletti, D.; Tarantelli, F.; Belpassi, L.; Pirani, F. *Molecular Physics* **2015**, *113*, 3992–3999.
- [155] Qu, C.; Conte, R.; Houston, P. L.; Bowman, J. M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 8172–8181.
- [156] Cappelletti, D.; Bartocci, A.; Frati, F.; Roncaratti, L. F.; Belpassi, L.; Tarantelli, F.; Lakshmi, P. A.; Arunan, E.; Pirani, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 30613–30623.
- [157] Sarka, J.; Császár, A. G.; Althorpe, S. C.; Wales, D. J.; Mátyus, E. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 22816–22826.
- [158] Rivera-Arrieta, H. I.; Turney, J. M.; Schaefer III, H. F. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13*, 1478–1485.
- [159] Hoy, A. R.; Bunker, P. R. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1979**, *74*, 1–8.

- [160] Jensen, P.; Tashkun, S.; Tyuterev, V. G. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1994**, *168*, 271–289.
- [161] Kuchitsu, K.; Bartell, L. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*, 2460–2469.
- [162] Császár, A. G.; Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Tennyson, J.; Szalay, V.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 214305.
- [163] Gray, D.; Robiette, A. *Molecular Physics* **1979**, *37*, 1901–1920.
- [164] Hirota, E. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1979**, *77*, 213–221.
- [165] Brittin, W. E. *Journal of Chemical Education* **1945**, *22*, 145–145.
- [166] Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A. *Theoretical Chemistry Accounts* **2010**, *126*, 75–85.
- [167] Akin-Ojo, O.; Harvey, A. H.; Szalewicz, K. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 014314.

Structural Distortions Accompanying Noncovalent Interactions: Methane–Water, the Simplest C–H Hydrogen Bond

Herzain I. Rivera-Arrieta,^{†,‡} Justin M. Turney,^{‡,§} and Henry F. Schaefer, III^{*,‡,§}

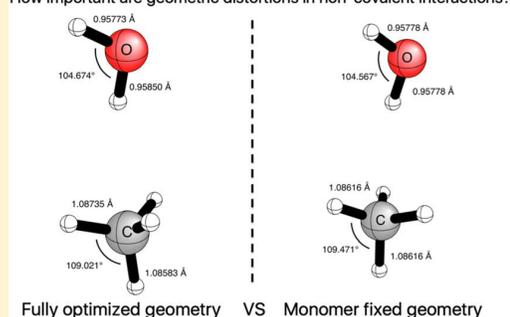
[†]Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, México

[‡]Center for Computational Quantum Chemistry, Department of Chemistry, The University of Georgia, Athens, Georgia 30602-2556, United States

S Supporting Information

ABSTRACT: Neglect of fragment structural distortions resulting from noncovalent interactions is a common practice when examining a potential energy surface (PES). Herein, we make quantitative predictions concerning the magnitude of such distortions in the methane–water system. Coupled cluster methods up to perturbative quadruples [CCSDT(Q)] were used in the structural optimizations to the complete basis set limit (using up to cc-pV6Z basis sets). Our results show that the interaction energy differences between the fully optimized and nonoptimized structures are on the order of 0.02 kcal mol⁻¹. These findings imply that scanning the PES of a very weakly bound noncovalent system, while neglecting intramolecular distortions, is a reasonable approximation for points other than the minima.

How important are geometric distortions in non-covalent interactions?



1. INTRODUCTION

Noncovalent interactions are responsible for many important phenomena in chemistry and biology. They play a fundamental role in the condensed phase, domain arrangement, and packing of atoms/molecules in materials science, and they define the structure of biomolecules. In this sense, they can be considered the forces responsible for life.^{1–5} The study of noncovalent interactions has been a challenge for both experimental and theoretical techniques.^{1,5} The nature of these weak forces makes it difficult to study them and even more difficult to obtain reliable results. However, as pointed out by Kaplan⁴ and Hobza,⁵ it is now possible to obtain a better understanding of noncovalent interactions, in part due to theoretical calculations. Experimentally, these tools include IR, Raman, microwave, and zero kinetic energy spectroscopies. A consequence of having high-quality experimental observations is that, due to their complexity, quantum chemistry may be required to understand the results.

The quantum chemical analysis of noncovalent interactions is a challenging task, and many reports have been made concerning this topic.^{1,3–9} Known as the “gold standard”, computations utilizing the coupled cluster method with singles, doubles, and perturbative triples excitations [CCSD(T)]¹⁶ are sometimes considered the panacea for some types of electron correlation problems. When appropriate basis sets are used, there is well-documented evidence regarding the excellent performance of CCSD(T)^{1,3–15} for noncovalent interactions. Unfortunately, the high computational demands of this method limit its use to relatively small systems. Even within this limitation, CCSD(T) approaching the complete basis set (CBS) limit has been used for evaluating approximate and thus more widely applicable methods.^{8,9,11–15} Perhaps the most important feature of these

benchmarks is the parametrization of new density functional theory (DFT) methods, where conventional DFT has often shown poor performance describing noncovalent complexes.^{9,17,18}

A common factor in most theoretical studies of noncovalent interactions is the neglect of how these weak forces modify the equilibrium geometries of the component molecules. There is usually an a priori assumption that because of their magnitude the effects on the equilibrium geometry of each molecule in the system are so small that they are not important to consider. The work of Lane¹⁹ for the water dimer is one attempt to take geometrical changes in the geometry of a noncovalent system into account. In that research, Lane studied the changes of the geometrical parameters of the entire dimer (oxygen–oxygen distance, bond lengths, angles, etc.). Lane included high-order electron correlation effects, up to CCSDTQ with modest basis sets, in the geometry optimizations.

An important model system in the study of weakly bound noncovalent interactions is the methane–water complex. This system can be seen not only as the simplest hydrophobic interaction²⁰ but also as the simplest C–H hydrogen bond.^{21,22} To date, several theoretical studies for this system are available;^{20,23–39} however, none of them has carefully examined the intramolecular geometrical distortions that occur as the complex is formed.

In 2015, Cappelletti and co-workers³⁹ reported experimental data for the methane–water intermolecular interaction via molecular beam scattering techniques.⁴⁰ Because they also

Received: October 14, 2016

Published: February 14, 2017

carried out a theoretical study to obtain a better understanding of their experiments, we consider their work as a reference. We begin the present study by performing an analysis of the potential energy surface (PES) at the CCSD(T) level of theory with the augmented correlation consistent basis sets of Dunning (aug-cc-pVXZ, $X = T, Q$).⁴¹ All molecular parameters for selected points on the PES were optimized. Following this, to obtain definitive predictions concerning the magnitude of the distortions, a CCSDT(Q)/CBS limit geometry optimization was performed. The energetic effects were accounted via focal point analyses (FPAs) on the CCSDT(Q)/CBS limit minima found on the PES. The FPA procedure developed by Allen and co-workers is a highly reliable methodology able to achieve subchemical accuracy.^{42–46}

2. COMPUTATIONAL METHODS

The standard conformations for methane–water are consistent with the studies of Cappelletti et al.³⁹ We rotate the H₂O molecule fixed over one of the σ_v planes of CH₄, achieving a C_s symmetry complex for every point. At every point, we perform a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ geometry optimization. For each minimum located during the first step, a second geometry optimization was performed at the CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level of theory. All geometrical distortions for each displacement were carefully tracked in each optimization. The interaction energies (D_e) were evaluated following the supermolecular approach.⁷

FPA is a convergent scheme by which both electron correlation and basis set limits are systematically approached. Because a detailed FPA description can be found elsewhere,^{42–46} here we highlight only the main points of the methodology. FPA includes a CBS limit extrapolation, followed by the addition of several corrections to the energy. Specifically, the latter terms are the core-correlation correction (Δ_{core}), high-order excitation terms, the inclusion of the diagonal Born–Oppenheimer correction⁴⁷ (Δ_{DBOC}), and relativistic mass-velocity and Darwin one- and two-electron corrections⁴⁸ (Δ_{rel}). The specifics of each correction involved in this research are described below.

A unique feature of the present research is the structural optimization procedure. Geometry optimizations at the CBS limit were performed using a gradients obtained by finite differences of energies at the CBS limit. The energy extrapolations to the CBS limit involved Dunning's correlation consistent cc-pVXZ ($X = Q, 5, 6$) basis sets.⁴⁹ The extrapolation schemes of Feller for the Hartree–Fock limit and that of Helgaker for the CCSD(T) correlation limit were utilized.^{50,51}

$$E_{\text{HF}} = E_{\text{HF}}^{\text{CBS}} + a e^{-bX} \quad (X = 4, 5, 6) \quad (1)$$

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{corr}}^{\text{CBS}} + a X^{-3} \quad (X = 5, 6) \quad (2)$$

During the structural optimizations, Δ_{core} was considered by computing the energy difference between the CCSD(T)/cc-pCVQZ frozen core (1s-like orbitals on carbon and oxygen) and the analogous all-electron calculations. Coupled cluster results with single, double, and full triple excitations (CCSDT),⁵² and up to perturbative quadruples [CCSDT(Q)],⁵³ were introduced via an additive procedure to the energies to account for the effects of higher order excitations. The expression for the energy of each displacement required during the construction of the finite-differences gradient is thus

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{CBS}} = & \Delta E_{\text{HF}}^{\text{CBS}} + \delta\text{MP2} + \delta\text{CCSD} + \delta\text{CCSD(T)} \\ & + \delta\text{CCSDT} + \delta\text{CCSDT(Q)} + \Delta_{\text{core}} \end{aligned} \quad (3)$$

To ensure that the above CBS limit structure was a true minimum, we follow an identical procedure to evaluate the harmonic vibrational frequencies with the same advanced theoretical methods.

Relative energies were obtained by the FPA scheme applied to the CBS limit geometries. These geometries already incorporate most of the corrections terms associated with the FPA methodology, missing only the auxiliary Δ_{DBOC} and Δ_{rel} corrections. For the final D_e values, Δ_{DBOC} and Δ_{rel} were determined with the CCSD/aug-cc-pVQZ and CCSD(T)/cc-pCVQZ methods, respectively. The final FPA energy is expressed as

$$\Delta E_{\text{FPA}} = \Delta E_{\text{CBS}} + \Delta_{\text{DBOC}} + \Delta_{\text{rel}} \quad (4)$$

The initial CCSD(T) complex geometry optimizations plus the CCSDT, CCSDT(Q), DBOC, and relativistic corrections utilized the CFOUR electronic structure package.⁵⁴ All CCSD(T) energy points for the CBS extrapolation were carried out with MOLPRO.⁵⁵ Thresholds for the CCSD(T) geometry optimization were set to ensure reliability in our results: 10^{-9} convergence for both the SCF density and maximum RMS gradient (E_h/a_0), while CC amplitudes were converged to 10^{-10} . To construct the energy gradient, the finite-difference code from the Psi4 program⁵⁶ was used. The size of the displacements and RMS force were set to $0.005a_0$ and 7×10^{-6} atomic units, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

To have consistent and reliable geometrical values for comparison of the distortions at each step, both molecular fragments were independently optimized at the CCSD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = T, Q$) levels of theory following the procedure described above to obtain the CBS limit geometries (finite-difference energy gradients were constructed through eq 3). Resulting values for the structural parameters are presented in Table 1. Although we evaluate only r_e quantities, comparison of these with previous theoretical and experimental values helps us to validate the quality of our results with findings from different approaches.

The interaction energy graph at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level for the H₂O rotation over one σ_v plane of CH₄ is shown in Figure S1. The angle θ of rotation is defined as the angle between the C–H₁ bond and the C–O internuclear axis. For additional clarity, Cartesian coordinates for the evaluated structures are provided in the Supporting Information. Although according to Figure S1 the structures at 49, 176, and 281° seemed to be the minima for this section of the PES, the frequency analyses demonstrate that only the structure at 281° is a true minimum. For 49 and 176°, two and one imaginary vibrational frequencies were found, respectively. The complete results for the distortions at this level of theory are reported in Table S1. Distortions at this level show how small the geometry changes are in each step. For methane, bond lengths changes are 0.001 Å and less, whereas the angle's biggest change (at $\theta = 150.7^\circ$) is about 1°. For water, deviations from its isolated molecule equilibrium geometry are smaller; bond lengths changes are 10^{-4} and 10^{-5} Å, whereas HOH angle distortions are 0.1° and less.

The interaction energy differences (ΔD_e) between fully relaxed (optimized) and monomer fixed geometries were

Table 1. Equilibrium Geometry Parameters for CH₄ and H₂O at the CCSD(T)/aug-cc-pVXZ (X = T, Q) Levels of Theory and at the CCSDT(Q)/CBS Limit Optimized Geometry^a

water		
r_{OH}	θ_{HOH}	comment
0.95781(03)	104.4776(19)	ref 57, experimental
0.95785(3)	104.542(9)	ref 58, experimental
0.9716257	104.69	refs 59, 30, and 37, effective ground-state vibrational structure
0.95785	104.500	ref 60, adiabatic equilibrium structure
0.95777	104.483	ref 60, values obtained from rotational constants
0.96158	104.17964	this research, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ ^b
0.95893	104.36467	this research, CCSD(T)/aug-cc-pVQZ ^b
0.95778	104.56695	this research, CCSDT(Q)/CBS ^c
methane		
r_{CH}	θ_{HCH}	comment
1.0858(10)		ref 61, experimental
1.0870(07)		ref 62, experimental
	109.47122	ref 63, angle necessary for a regular molecular tetrahedron: $\theta_{\text{HCH}} = 180^\circ - \sin^{-1}(1/3)$
1.08991	109.47122	this research, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ ^b
1.08824	109.47122	this research, CCSD(T)/aug-cc-pVQZ ^b
1.08616	109.47122	this research, CCSDT(Q)/CBS ^c

^aBond lengths are expressed in angstroms, and angles are in degrees. Comparison with earlier results is also shown. The high precisions reported here are necessary to establish the small differences upon forming the CH₄–H₂O complex. ^bOptimization with CFOUR.⁵⁴ ^cOptimization with MOLPRO.⁵⁵

predicted. These monomer fixed geometries should be understood as structures in which the monomer structures are frozen (both molecules remain at their equilibrium geometries) and where the θ angle and the carbon–oxygen distance remains fixed to keep the intermolecular arrangement consistent with the optimized one (see Figure 3b).

ΔD_e always lies around 0.02 kcal mol⁻¹ or less. Most of the time, the optimized geometry is lower in energy than the constrained one, but not always. Four nonoptimized structures ($\theta = 30, 40, 320, 330^\circ$) are lower in energy. These four arrangements, which have some of the larger geometry changes, are a clear example of how a constrained geometry does not always give an entirely reliable result. This situation reinforces the importance of tracking all geometry changes and their energy consequences during the study. All D_e values and differences between the relaxed and fixed structures are reported in Table S2.

The second scan over the PES involved full CCSD(T)/aug-cc-pVQZ optimizations at 49, 176, and 281°, and all other points considered were treated with single point computations. Interaction energies for this second analysis of the PES are qualitatively displayed in Figure 1. The three “minima” are denoted A, B, and C. The geometrical arrangement located at point A, which possess the lowest energy, is consistent with the previous structures found by Rovira,²⁸ Cao,³⁰ Akin-Ojo,³¹ Martins,³⁴ Patkowski,³⁵ and Qu³⁶ for the global minimum on the methane–water PES. Evidence of the difficult nature of studying such a flat PES arises here. Point B is nearly degenerate with point A, with a difference of only 0.008 kcal mol⁻¹ and structure A being the global minimum. Actually, Cappelletti et al. concluded that point B is the global minimum.³⁹

Because we explored only a small portion of the PES, additional considerations are necessary for an understanding of

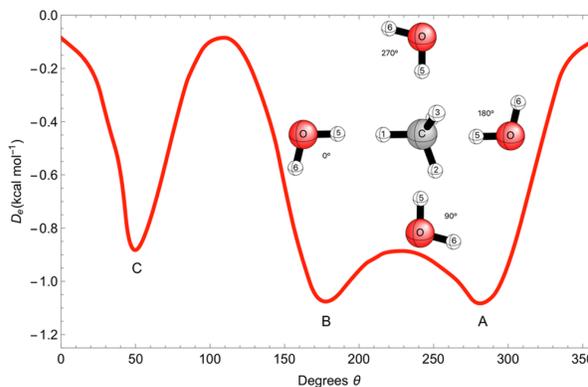


Figure 1. CCSD(T)/aug-cc-pVQZ interaction energy curve for H₂O rotation about CH₄ retaining C_s symmetry. This figure shows only four of the studied structures as a quick reference. The angle θ is defined as the angle between the C–H₁ bond and the C–O internuclear axis. Harmonic vibrational frequency analyses at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level of theory indicate that point A is the only genuine minimum. Stationary points B and C have one and two imaginary frequencies, respectively.

the weak noncovalent interaction. In this context, we consider the secondary minimum of the PES as well. This point, which is not covered by our scan, has been reported in the work of Akin-Ojo³¹ and Qu.³⁶ In light of this prior work, we carried out a CCSD(T)/aug-cc-pVXZ (X = T, Q) geometry optimization for this stationary point. Figure 2 provides a qualitative representa-

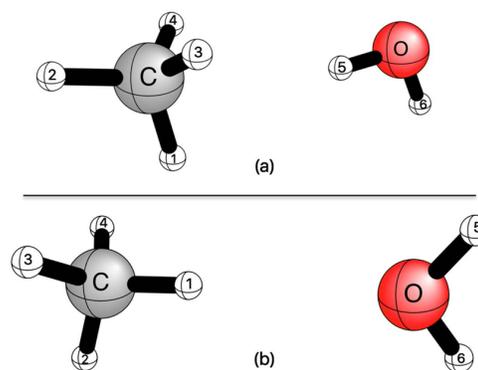


Figure 2. Qualitative representation of the two minima on the PES: (a) global minimum and (b) secondary minimum. Both structures have C_s symmetry and are qualitatively consistent with the corresponding structures reported in refs 31 and 36.

tion of both structures. Per these calculations, the energy difference between the two minima is only 0.42 and 0.37 kcal mol⁻¹ for the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)/aug-cc-pVQZ methods, respectively.

Table 2 depicts the geometric distortions suffered by the complex at points A, B, and C and the secondary minimum at the CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level of theory. The magnitude of each distortion is very similar to the result obtained at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level of theory. Energetically, once again ΔD_e is on the order of 0.02 kcal mol⁻¹ and lower. The ΔD_e values for A, B, and C and the secondary minimum are reported in Table 8.

As has been pointed out by Cappelletti et al.,³⁹ the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)/aug-cc-pVQZ methods may provide D_e overestimations associated with basis set super-

Table 2. Optimized Interaction Energies and Geometrical Distortions for Structures A and B of Figure 1 at the CCSD(T)/aug-cc-pVQZ Level of Theory^a

Global Minimum (A)			B		
$\theta = 281.4; r_{C-O} = 3.47212 \text{ \AA}$			$\theta = 175; r_{C-O} = 3.47225 \text{ \AA}$		
$D_e = -1.08284 \text{ kcal mol}^{-1}$			$D_e = -1.07479 \text{ kcal mol}^{-1}$		
optimized values		distortion	optimized values		distortion
Methane			Methane		
$r_{C-H_1} = 1.08940$		$\delta = 0.00116$	$r_{C-H_1} = 1.08785$		$\delta = -0.00039$
$r_{C-H_2} = 1.08785$		$\delta = -0.00039$	$r_{C-H_2} = 1.08902$		$\delta = 0.00078$
$r_{C-H_3} = 1.08916$		$\delta = 0.00092$	$r_{C-H_3} = 1.08933$		$\delta = 0.00109$
$r_{C-H_4} = 1.08916$		$\delta = 0.00092$	$r_{C-H_4} = 1.08933$		$\delta = 0.00109$
$A_{H_1-C-H_2} = 109.03511$		$\delta = -0.43611$	$A_{H_1-C-H_2} = 109.19182$		$\delta = -0.27940$
$A_{H_1-C-H_3} = 109.12719$		$\delta = -0.34403$	$A_{H_1-C-H_3} = 109.05528$		$\delta = -0.41594$
$A_{H_2-C-H_3} = 109.85522$		$\delta = 0.38400$	$A_{H_2-C-H_3} = 109.77031$		$\delta = 0.29909$
Water			Water		
$r_{O-H_5} = 0.95959$		$\delta = 0.00066$	$r_{O-H_5} = 0.95959$		$\delta = 0.00066$
$r_{O-H_6} = 0.95891$		$\delta = -0.00002$	$r_{O-H_6} = 0.95891$		$\delta = -0.00002$
$A_{H-O-H} = 104.46360$		$\delta = 0.09893$	$A_{H-O-H} = 104.46246$		$\delta = 0.09779$
C			Secondary Minimum		
$\theta = 47; r_{C-O} = 3.58989 \text{ \AA}$			$r_{C-O} = 3.69656 \text{ \AA}$		
$D_e = -0.86542 \text{ kcal mol}^{-1}$			$D_e = -0.70658 \text{ kcal mol}^{-1}$		
optimized values		distortion	optimized values		distortion
Methane			Methane		
$r_{C-H_1} = 1.08897$		$\delta = 0.00073$	$r_{C-H_1} = 1.08824$		$\delta = 0.00000$
$r_{C-H_2} = 1.08991$		$\delta = 0.00167$	$r_{C-H_2} = 1.08887$		$\delta = 0.00063$
$r_{C-H_3} = 1.08789$		$\delta = -0.00035$	$r_{C-H_3} = 1.08882$		$\delta = 0.00058$
$r_{C-H_4} = 1.08789$		$\delta = -0.00035$	$r_{C-H_4} = 1.08882$		$\delta = 0.00058$
$A_{H_1-C-H_2} = 110.50551$		$\delta = 1.03429$	$A_{H_1-C-H_2} = 109.64327$		$\delta = 0.17205$
$A_{H_1-C-H_3} = 109.25752$		$\delta = -0.19827$	$A_{H_1-C-H_3} = 109.68486$		$\delta = 0.21364$
$A_{H_2-C-H_3} = 109.03751$		$\delta = -0.43371$	$A_{H_2-C-H_3} = 109.25290$		$\delta = -0.21832$
Water			Water		
$r_{O-H_5} = 0.95945$		$\delta = 0.00052$	$r_{O-H_5} = 0.95907$		$\delta = 0.00014$
$r_{O-H_6} = 0.95891$		$\delta = -0.00002$	$r_{O-H_6} = 0.95807$		$\delta = 0.00014$
$A_{H-O-H} = 104.56117$		$\delta = 0.19649$	$A_{H-O-H} = 104.46246$		$\delta = 0.06992$

^aBond lengths are expressed in angstroms, and angles are in degrees.

position error (BSSE).⁶⁴ Despite this apparent error, the focal point energies for the minima are not BSSE corrected because, as pointed out by Alvarez-Idaboy and Galano,⁶⁵ among many others, there is no benefit at the CBS limit.

Final CBS limit geometrical results confirm that the distortions on each molecule are indeed small. The distortions for this CBS limit structure are reported in Figure 3a and Table 3. Table 4 provides the CBS limit harmonic vibrational frequencies, which demonstrate that structure A is a true minimum. As may be seen by comparison of Tables 2 and 3, the magnitude of the distortions is consistent despite the level of theory. The observed distortions arise not only due the effect of the “CH hydrogen bond” interaction but also because of the relative position of the H₂O molecule. These results provide the first quantitative and highly reliable analysis and support the neglect of molecular distortions when studying very weak noncovalent interactions. Our predictions also show that further applications of previously reported PESs should not carry considerable errors from neglecting the geometric relaxation of the monomers. Hence, calculations like the second virial coefficient⁶⁶ and the rovibrational states³⁸ of the methane–water complex, among many

others, that are based on previous reported potential surfaces should be trustworthy.

For the CBS limit methane–water structure (see Figure 3), in Table 5 we break down the contributions to D_e in terms of individual levels of theory and additional corrections. It is illustrative to see how all of these findings are congruent:

- Even at the CBS limit, the Hartree–Fock energies predict a nonlinked complex.
- MP2 shows good performance for the energetic description of the system, whereas CCSD only worsens the D_e value.
- The CCSD(T) method puts the energies back in the correct order. Actually, at the CBS limit ($D_e^{\text{CCSD(T)}/\text{CBS}} = -1.004 \text{ kcal mol}^{-1}$), the relative error to the FPA value is just 2%. This result indicates that benchmarking at this level of theory may be sufficient if subchemical accuracy is not needed.
- For high-order corrections, we notice that the $\delta\text{CCSDT-Q}$ term is 60 times greater than the contribution of δCCSDT . After adding the latter two terms, the remaining error, with respect to the FPA result, is now about 1%.

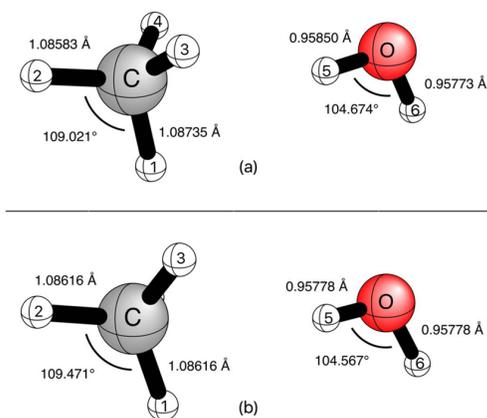


Figure 3. (a) CCSDT(Q) complete basis set limit optimized geometry for point A. The energy gradient for the optimization was generated following eq 3. This structure, of C_s symmetry, is qualitatively consistent with previous reports for the PES global minimum. Cartesian coordinates are provided in the Supporting Information. (b) Monomer fixed geometry, used as reference for the evaluation of the interaction energy difference (ΔD_e) with respect to the fully optimized structure.

Table 3. FPA Geometry Parameters and Their Distortions for $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ Interaction at the Global Minimum^a

CCSDT(Q)/CBS Limit (A)	
$\theta = 281.1$; $r_{\text{C-O}} = 3.47855 \text{ \AA}$	
$D_e = -1.02746 \text{ kcal mol}^{-1}$	
optimized values	distortion
Methane	
$r_{\text{C-H}_1} = 1.08735$	$\delta = 0.00119$
$r_{\text{C-H}_2} = 1.08583$	$\delta = -0.00033$
$r_{\text{C-H}_3} = 1.08708$	$\delta = 0.00092$
$r_{\text{C-H}_4} = 1.08708$	$\delta = 0.00092$
$A_{\text{H}_1\text{-C-H}_2} = 109.02088$	$\delta = -0.45034$
$A_{\text{H}_1\text{-C-H}_3} = 109.87074$	$\delta = 0.39952$
$A_{\text{H}_2\text{-C-H}_3} = 109.12172$	$\delta = -0.34950$
Water	
$r_{\text{O-H}_5} = 0.95850$	$\delta = 0.00072$
$r_{\text{O-H}_6} = 0.95773$	$\delta = -0.00005$
$A_{\text{H-O-H}} = 104.67384$	$\delta = 0.10689$

^aBond lengths are expressed in angstroms, and angles are in degrees.

- (e) Δ_{core} and $\Delta_{\text{D}_{\text{BOC}}}$ have comparable magnitudes. Although these could seem to be unimportant corrections individually, their inclusion is appropriate to obtain highly reliable interaction energies.
- (f) The Δ_{rel} correction only exceeds δCCSDT , so we may not conclude that it is completely negligible for the methane–water system.

From Table 5, it is obvious that the CCSD(T) method, in conjunction with an adequate basis set, can give a good description of $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ noncovalent interactions; only if results beyond subchemical accuracy are desired must further corrections be added. Table 6 is a summary of the FPA for the global minimum (A) and the secondary structure for the methane–water interaction. For simplicity, in this table we present only the summary, whereas the full FPA tables can be seen in the Tables S3 and S4.

Table 4. Harmonic Vibrational Frequencies at the CCSDT(Q)/CBS Limit for C_s Symmetry Minimum Point A

mode	irrep	frequency (cm^{-1})		
		CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ ^a	CCSD(T)-F12b aug-cc-pVTZ ^b	CCSDT(Q) CBS limit ^a
ω_1	A'	3915.4	3940	3942.7
ω_2	A'	3808.9	3832	3831.2
ω_3	A'	3148.4	3159	3164.2
ω_4	A'	3137.6	3148	3153.5
ω_5	A'	3021.4	3029	3034.5
ω_6	A'	1648.5	1651	1649.2
ω_7	A'	1574.3	1573	1573.2
ω_8	A'	1354.9	1351	1351.3
ω_9	A'	1353.0	1349	1350.0
ω_{10}	A'	115.6	111	113.2
ω_{11}	A'	87.00	80	84.3
ω_{12}	A'	78.1	74	73.6
ω_{13}	A''	3139.4	3151	3156.4
ω_{14}	A''	1577.3	1576	1575.9
ω_{15}	A''	1351.8	1347	1347.0
ω_{16}	A''	167.8	170	187.1
ω_{17}	A''	91.9	87	103.9
ω_{18}	A''	23.6	49	47.8

^aThis research. ^bRef 36.

In Table 7, we present several values for D_e at different levels of theory. For our FPA calculations, we estimate the error in the obtained correlation energy in D_e to be between 0.004 and 0.01 kcal mol^{-1} . Table 7 also confirms the need to use an appropriate basis set and method to study weak interactions. For example, the relative errors are 18% for CCSD(T)/aug-cc-pVTZ and 6% for CCSD(T)/aug-cc-pVQZ with respect to the FPA D_e . Errors of these magnitudes become significant if the goal is to generate trustworthy benchmarks to calibrate other methods. In this regard, our recommendation is to extrapolate to the CBS limit if benchmarking is the intention.

Our final discussion involves the energy fluctuations per level of theory between the optimized structures and the non-optimized ones. The interaction energy values ΔD_e are shown in Table 8. At every “minimum”, the results reflect how slight the effect of molecular distortions is to the D_e of this noncovalent complex. For every level of theory, ΔD_e has an order of magnitude near 0.02 kcal mol^{-1} and lower. These magnitudes for the change in the energies tell us that the neglect of molecular distortions, during the scanning of the PES of a weakly bound noncovalent system, is reasonable. Of course, in spite of their minimal effect in the energy, molecular parameters should always be fully optimized for local and global minima structures.

4. CONCLUSIONS

The primary purpose of this research was to elucidate the role geometrical distortions play in noncovalent environments, primarily because these energy contributions are generally neglected when a PES is being explored. Because of its high relevance as a model system, the methane–water interaction was chosen to approach this problem. Among several CCSD(T) and CBS limit extrapolations, the FPA methodology, which is among the most reliable approaches to obtain highly reliable predictions from electronic structure theory, was used to study this challenging system.

Results at every level of theory show that changes in the geometrical parameters of CH_4 and H_2O are modest.

Table 5. Focal Point Analysis for CBS Limit Structure A Depicted in Figure 2^a

	HF	δ MP2	δ CCSD	δ CCSD(T)	δ CCSDT	δ CCSDT(Q)	D_e
DZ	0.06002	-0.97833	0.14199	-0.11175	-0.00323	-0.00568	-0.89698
TZ	0.07983	-1.18684	0.17758	-0.17174	-0.00016	-0.00940	-1.11073
QZ	0.14213	-1.22212	0.18083	-0.19052	[-0.00016]	[-0.00940]	-1.09923
SZ	0.21012	-1.20907	0.16168	-0.19535	[-0.00016]	[-0.00940]	-1.04217
6Z	0.23325	-1.20158	0.15408	-0.19552	[-0.00016]	[-0.00940]	-1.01932
CBS	0.23939	-1.19130	0.14364	-0.19575	[-0.00016]	[-0.00940]	-1.01356

$$(D_e)^{\text{FPA}} = (D_e)^{\text{CBS}} + \Delta_{\text{core}}^{\text{CCSD(T)/cc-pCVQZ}} + \Delta_{\text{DBOC}}^{\text{CCSD/ aug-cc-pVQZ}} + \Delta_{\text{rel}}^{\text{CCSD(T)/cc-pCVQZ}}$$

$$(D_e)^{\text{FPA}} = -1.01356 - 0.00574 - 0.00555 + 0.00102 = -1.02383$$

^aContributions to the total dissociation energy D_e are listed by term. This analysis shows which terms are more important to achieve an accurate description of this noncovalent complex. The Hartree–Fock method shows a nonlinked complex even at the CBS limit. After CCSD(T), the importance of higher order correlation terms is small, but not negligible. Note that the δ CCSDT(Q) correction is almost 60 times more important than δ CCSDT. Additional Δ_{core} , Δ_{rel} and Δ_{DBOC} corrections account for 1% of the total D_e . All energies are in kcal mol⁻¹.

Table 6. Energy Comparison between the Two Equilibrium Geometries Found into the PES of the Methane–Water Interaction^a

level of theory	structure	$(D_e)^{\text{CBS}}$	$\Delta_{\text{core}}^{\text{CCSD(T)/cc-pCVQZ}}$	$\Delta_{\text{DBOC}}^{\text{CCSD/ aug-cc-pVQZ}}$	$\Delta_{\text{rel}}^{\text{CCSD(T)/cc-pCVQZ}}$	$(D_e)^{\text{FPA}}$
aug-cc-pVTZ	A	-1.00905	-0.00651	-0.00748	0.00115	-1.02189
	sec. min.	-0.66982	-0.00382	-0.00285	0.00118	-0.67531
aug-cc-pVQZ	A	-0.98612	-0.00586	-0.00565	0.00101	-0.99661
	sec. min.	-0.67141	-0.00359	-0.00274	0.00117	-0.67657
CBS	A	-1.01356	-0.00574	-0.00555	0.00102	-1.02383

^aAll energies are in kcal mol⁻¹.

Table 7. D_e for Different Theoretical Approaches at the PES Global Minimum, Shown in Figure 2

D_e (kcal mol ⁻¹)	
MP2/CBS	-0.9519
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	-1.2110
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	-1.0828
CCSD(T)/cc-pVSZ	-1.0326
CCSD(T)/cc-pV6Z	-1.0097
CCSD(T)/CBS	-1.0040
FPA	-1.0274

Table 8. D_e Differences between Optimized and Nonoptimized Structures (see Figure 2) for Three Theoretical Approaches at Different Geometrical Structures (A, B, C) and the Secondary Minimum^a

method	point	fully optimized geometry D_e	monomer fixed geometry D_e	ΔD_e
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	sec. min.	-0.78719	-0.78442	-0.00277
	C	-0.98340	-0.95967	-0.02372
	B	-1.20703	-1.19524	-0.01179
	A	-1.21103	-1.19910	-0.01193
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	sec. min.	-0.70657	-0.70395	-0.00262
	C	-0.86542	-0.84287	-0.02256
	B	-1.07479	-1.06223	-0.01255
	A	-1.08284	-1.07002	-0.01281
FPA	A	-1.02746	-1.01458	-0.01288

^aIn all cases, energies in kcal mol⁻¹.

Furthermore, energy differences (ΔD_e) between optimized and nonoptimized structures lie on the order of 0.02 kcal mol⁻¹ and lower. The small magnitude of ΔD_e reinforces the idea of the lesser importance that these changes have in the final dissociation

energy predictions for very weakly bound noncovalent interactions. Nevertheless, our analysis of the FPA correction terms exhibits, in an elegant way, the minimum requirements for performing a reliable benchmark in the study of weak noncovalent interactions. In this sense, we may conclude that one of lowest levels of theory to get a benchmark quality accounting of these interactions is CCSD(T) in conjunction with a CBS extrapolation. However, if the intention is to obtain predictions better than subchemical accuracy, all FPA corrections should be included.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jctc.6b01008.

Additional figures, complete data for the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ calculations, and geometry for the global minimum (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: ccq@uga.edu.

ORCID

Justin M. Turney: 0000-0003-3659-0711

Henry F. Schaefer III: 0000-0003-0252-2083

Funding

The work in Athens was supported by the Department of Energy, Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, Fundamental Interactions Team, grant no. DE-SC0015512.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

H. I. Rivera-Arrieta is indebted to CONACYT for Fellowship 259568, enabling him to pursue graduate studies for the degree of Doctor in Chemistry, and also to all CCQC members for their invaluable help during the development of this project. The authors thank Dr. Jay Agarwal for helpful discussions.

REFERENCES

- (1) Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143–167.
- (2) Desiraju, G. R. *Nature* **2001**, *412*, 397–400.
- (3) Riley, K. E.; Hobza, P. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 3–17.
- (4) Kaplan, I. G. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*; John Wiley & Sons: England, 2006.
- (5) Hobza, P.; Müller-Dethlefs, K. *Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment*; RSC: Cambridge, 2010.
- (6) Rappé, A. K.; Bernstein, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6117–6128.
- (7) Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 304–326.
- (8) Řezáč, J.; Hobza, P. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2151–2155.
- (9) Řezáč, J.; Hobza, P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5038–5071.
- (10) Jurečka, P.; Šponer, J.; Černý, J.; Hobza, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1985–1993.
- (11) Takatani, T.; Hohenstein, E. G.; Malagoli, M.; Marshall, M. S.; Sherrill, C. D. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 144104.
- (12) Marshall, M. S.; Burns, L. A.; Sherrill, C. D. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 194102.
- (13) Řezáč, J.; Riley, K. E.; Hobza, P. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2427–2438.
- (14) Hobza, P. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 663–672.
- (15) Řezáč, J.; Riley, K. E.; Hobza, P. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4285–4292.
- (16) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- (17) Klimeš, J.; Michaelides, A. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 120901.
- (18) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A301.
- (19) Lane, J. R. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 316–323.
- (20) Ungemach, S. R.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7898–7901.
- (21) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. *J. Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1619–1636.
- (22) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. *J. Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.
- (23) Bolis, G.; Clementi, E.; Wertz, D. H.; Scheraga, H. A.; Tosi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 355–360.
- (24) Woon, D. E.; Zeng, P.; Beck, D. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7808–7812.
- (25) Novoa, J. J.; Tarron, B.; Whangbo, M.; Williams, J. M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5179–5186.
- (26) Sennikov, P. G.; Sharibdjanov, R. I.; Khoudoinazarov, K. *J. Mol. Struct.* **1992**, *270*, 87–97.
- (27) Szczeniński, M. M.; Chalaśiński, G.; Cybulski, S. M.; Cieplak, P. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3078–3089.
- (28) Rovira, M. C.; Novoa, J. J.; Whangbo, M.; Williams, J. M. *Chem. Phys.* **1995**, *200*, 319–335.
- (29) Novoa, J. J.; Planas, M.; Rovira, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 33–46.
- (30) Cao, Z.; Tester, J. W.; Trout, B. L. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2550–2559.
- (31) Akin-Ojo, O.; Szalewicz, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 134311.
- (32) Hyla-Kryspin, I.; Haufe, G.; Grimme, S. *Chem. Phys.* **2008**, *346*, 224–236.
- (33) Raghavendra, B.; Arunan, E. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *467*, 37–40.
- (34) Martins, J. B. L.; Politi, J. R. S.; Garcia, E.; Vilela, A. F. A.; Gargano, R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 14818–14823.
- (35) Patkowski, K. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 154101.
- (36) Qu, C.; Conte, R.; Houston, P. L.; Bowman, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8172–8181.
- (37) Bartocci, A.; Frati, F.; Roncaratti, L. F.; Cappelletti, D.; Tarantelli, F.; Belpassi, L.; Pirani, F. *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 3992–3999.
- (38) Sarka, J.; Császár, A. G.; Althorpe, S. C.; Wales, D. J.; Mátyus, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22816–22826.
- (39) Cappelletti, D.; Bartocci, A.; Frati, F.; Roncaratti, L. F.; Belpassi, L.; Tarantelli, F.; Lakshmi, P. A.; Arunan, E.; Pirani, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30613–30623.
- (40) Pirani, F.; Bartolomei, M.; Aquilanti, V.; Scotoni, M.; Vescovi, M.; Ascenzi, D.; Bassi, D.; Cappelletti, D. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 265–276.
- (41) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- (42) East, A. L. L.; Allen, W. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4638–4650.
- (43) Császár, A. G.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751–9764.
- (44) Tschumper, G. S.; Leininger, M. L.; Hoffman, B. C.; Valeev, E. F.; Schaefer, H. F.; Quack, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 690–701.
- (45) Gonzales, J. M.; Pak, C.; Cox, R. S.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F., III; Császár, A. G.; Tarczay, G. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 2173–2192.
- (46) Schuurman, M. S.; Muir, S. R.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 11586–11599.
- (47) Gauss, J.; Tajti, A.; Kállay, M.; Stanton, J. F.; Szalay, P. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144111.
- (48) Tarczay, G.; Császár, A. G.; Klopper, W.; Quiney, H. M. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1769–1794.
- (49) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- (50) Feller, D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7059–7071.
- (51) Helgaker, T.; Klopper, W.; Koch, H.; Noga, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639–9646.
- (52) Noga, J.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7041–7050.
- (53) Bomble, Y. J.; Stanton, J. F.; Kállay, M.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 054101.
- (54) Stanton, J. F.; Gauss, J.; Harding, M. E.; Szalay, P. G.; Auer, A. A.; Bartlett, R. J.; Benedikt, U.; Berger, C.; Bernholdt, D. E.; Bomble, Y. J.; Cheng, L.; Christiansen, O.; Heckert, M.; Heun, O.; Huber, C.; Jagau, T.-C.; Jonsson, D.; Jusélius, J.; Klein, K.; Lauderdale, W. J.; Matthews, D. A.; Metzroth, T.; Müick, L. A.; O'Neill, D. P.; Price, D. R.; Prochnow, E.; Puzzarini, C.; Ruud, K.; Schiffmann, F.; Schwalbach, W.; Simmons, C.; Stopkowitz, S.; Tajti, A.; Vázquez, J.; Wang, F.; Watts, J. D. *CFour*, Coupled-Cluster Techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package with the integral packages MOLECULE (Almlöf, J.; Taylor, P. R.), PROPS (Taylor, P. R.), ABACUS (Helgaker, T.; Jensen, H. J.; Jørgensen, P.; Olsen, J.), and ECP routines by Mitin, A. V.; van Wüllen, C. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- (55) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schütz, M.; Celani, P.; Györfy, W.; Kats, D.; Korona, T.; Lindh, R.; Mitrushenkov, A.; Rauhut, G.; Shamasundar, K. R.; Adler, T. B.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Goll, E.; Hampel, C.; Hesselmann, A.; Hetzer, G.; Hrenar, T.; Jansen, G.; Köppl, C.; Liu, Y.; Lloyd, A. W.; Mata, R. A.; May, A. J.; McNicholas, S. J.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklaß, A.; O'Neill, D. P.; Palmieri, P.; Peng, D.; Pflüger, K.; Pitzer, R.; Reiher, M.; Shiozaki, T.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T.; Wang, M. *MOLPRO*, a package of ab initio programs, version 2010.1, 2010. <http://www.molpro.net>.
- (56) Turney, J. M.; Simmonett, A. C.; Parrish, R. M.; Hohenstein, E. G.; Evangelista, F. A.; Fermann, J. T.; Mintz, B. J.; Burns, L. A.; Wilke, J. J.; Abrams, M. L.; Russ, N. J.; Leininger, M. L.; Janssen, C. L.; Seidl, E. T.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F.; King, R. A.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D.; Crawford, T. D. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 556–565.
- (57) Hoy, A. R.; Bunker, P. R. *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *74*, 1–8.
- (58) Jensen, P.; Tashkun, S. A.; Tyuterev, V. G. *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, *168*, 271–289.
- (59) Kuchitsu, K.; Bartell, L. S. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2460–2469.

- (60) Császár, A. G.; Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Tennyson, J.; Szalay, V.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214305.
- (61) Gray, D. L.; Robiette, A. G. *Mol. Phys.* **1979**, *37*, 1901–1920.
- (62) Hirota, E. *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *77*, 213–221.
- (63) Brittin, W. E. *J. Chem. Educ.* **1945**, *22*, 145.
- (64) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- (65) Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 75–85.
- (66) Akin-Ojo, O.; Harvey, A. H.; Szalewicz, K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 014314.