



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS



Control Escolar de Licenciatura

VOTOS DE APROBATORIOS

Secretaria Ejecutiva del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
P r e s e n t e.

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **LEÓN ÁLVAREZ ANAYELI** con número de matrícula **10003148** cuyo título es:

“Espectroscopía Electrónica de la Molécula de AuCl₂: un estudio AB INITIO A NIVEL CASSCF+ACPF de los Estados de Campo de Ligando”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **Licenciado Ciencias Área Terminal en Física**.

Cuernavaca, Mor a 09 de mayo de 2022

Atentamente
Por una universidad culta

Se adiciona página con la e-firma UAEM de los siguientes:

Dr. Ramón Hernández Lamoneda	(Presidente).
Dr. Humberto Saint-Martín Posada	(Secretario).
Dr. Alejandro Ramírez Solís	(Vocal).
Dr. Minhuy Hô Nguyen	(Suplente).
Dr. Guillermo Hinojosa Aguirre	(Suplente).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

MINHHUY HO NGUYEN | Fecha:2022-05-11 09:59:50 | Firmante

SzYC1UFbqJNfgWY7JIIz81XVf/MkHBP0SiXxHivEQMDuxqTrzaahhN+nH7ZajEoNe23BY4zcUZxVTqt2CKo6G309URUsDtAPem9S8eWxczUbEYkMVWrScRJCG8X/iBatvwr9AD MfinkUj5heoPdBCA311+ZwtVsVIOLS5BdpVMHi6Zd1J7CgEXD/yPg1tk/LG73hoWgoqAMrIXBK28qOQ3MUPPXBD4VdbXj56Ngi/SHIUxW1tLFIIYQUky4q0A290R5JX3gKUjJR 1HTgVVKdP+uVx9etRT1UlqsbtkL0ot5WQMcw6q/TaQJsQ26pUm2khL9FUH7BIT4kKnBzBx8Q==

ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS | Fecha:2022-05-11 11:05:24 | Firmante

vjswy64xFRyDcE3rottZl9xw7fLxr09RXLfV7XV9w7AXkwi7DXKtXAPvk3/LtdRhjmvL3iKwodkVWwaRYxyWE0ndzIUeQ6f3e/xVb5t/4KP10s8wT/SemdSV04JYcAxxf08nT6hEMSxB 0xYrt9XSrjIBRvRg1IDELiajUXc1VihETeTbVpagUKPQ2HBmcaD+P0o7HPQ8pmd7+cmpFCCp9RcPkPhPHhdmfJb41CiEZC9UwQxxAjy8iEE3THjQo20OytqQQvDAuR.JikMB3 OSbjs9JFniUo7OxLIVJcAjzfpzdeuJ7zCQvtd9x4VyQE02fy+Lv7isTzQpep+aq/Ng==

RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2022-05-11 12:07:21 | Firmante

KKI/4X+IuDSi2npWuRS+GUs0POrJWHTr5PgfToOLSUVXnPT8KUDMfMYzHTkhhZbxtX/Rj4HHg6lyLzcfazf0+mTU0gP4JeTJMI+5kixM1WHdfsATYsxtThTntU0CVHBWelz5Ccl QpsEBTk6VaymQqWVWQ/42KwbckKmaTty9kmtXjGM4A9JTHFwyPjiNU9fz2q8YZSDwQsw0JFLNYjEX530aGM5AYan9Sou2Qo9MHPVebMxT3Fkc/5B50sORpk34ujnar8aBb5kn/ mQx9t6W3AmKI4Ea+Azd/qTzipDxLfq5KHw5c4PHUwWHegECQlecOcfMz/xg6sb5UrAiKdR8g==

GUILHERMO GUADALUPE HINOJOSA AGUIRRE | Fecha:2022-05-11 15:52:31 | Firmante

bxHRRsv6UZGOg5XNY+NgHOJJP2Yf3Ne/lbgtGdRdd1rU6L13xhcgSp9uiselBLRtHbWHRtcP7AYv3QB4Gvsospu4YXv+5FJcmnuLyMG29z7UtiG41QsesUbr7cCcpDjnfZdsvyOS hGhshCxWWJMJAf9TB3tUVTfbhNUEE6oob2JSDuONyKPWZ1M70EI5t/qudU5aJ5/3+oPIr+RR7wMsoAxV6km1kGtShtwLEOf4QXKMkyh7xAZITKyZQSR4/uG9AmLTbppwXU dL2RsVfZnTioIHQGMDFmn30m830k90CqZgeKqyJEYovpsWTFP5PXG/iVUVVnAgucC4f8Wdw==

HUMBERTO SAINT MARTIN POSADA | Fecha:2022-05-12 10:40:16 | Firmante

CP9/9ZUWWKXuWj6JYhDT5tsRCAeFBHgo1tx3DTJf1q0cap5SWEVHzROhL5PcLR6L1Q1nmLRjqKkL/7snsH6anZnQNeHDtFkCQoWgp6PajT+wYEJzrgQdxPEUFxZgLRWC WZBytR8LzW78mWckH6OrndDe0VtBgVgShpNbrL+L4psmfbpNJzcGeM3Ms0PraBpAuNN1DkG1DiGa8hfyrsk+zPYrAPkB2R7Rb5gZZDNxq7eagvD+aW3149bGHheujkRzuA8g4i HZt9lu/WWfyCcULh9X+FRck48P/wafR324kfCRT3ajbQEfO3bZ4Yb+EiRUvrET+wB4wwXj09FEQVw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



dKYfvqchV

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/ZaLyzc3nZtU9EJMjU9N2QIk6tEiuX7I93>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN
EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

**Espectroscopía Electrónica de la Molécula de
AuCl₂: un estudio AB INITIO A NIVEL
CASSCF+ACPF de los Estados de Campo de
Ligando**

TESIS DE LICENCIATURA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

Anayeli León Álvarez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Alejandro Ramírez Solís



Cuernavaca, Morelos, 2021

Dedicatoria

Dedico esta Tesis con todo mi amor y cariño a mis padres Aureliano León Reyes y Reyna Álvarez Moreno, quienes siempre me apoyaron incondicionalmente en todos los aspectos para poder cumplir otra meta más en mi vida profesional.

A mis hermanos por el apoyo que siempre me brindaron día a día en el transcurso de cada año de mi carrera Universitaria.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Alejandro Ramírez Solís por su tiempo y apoyo incondicional en todo el proceso que conllevó realizar esta tesis de investigación, gracias por compartir sus conocimientos conmigo incontables veces.

En especial agradezco a mi hermana Ely por ser parte fundamental en esta etapa de mi vida, por siempre estar para mí en los momentos que más lo necesitaba y por guiarme en el ámbito de la investigación.

Gracias a los Doctores: Humberto, Guillermo, Ramón y Minhhuy por formar parte de mi comité tutorial.

Índice general

1. Introducción	6
2. Objetivos	11
3. Métodos <i>ab initio</i>	12
3.1. Aproximación Born-Oppenheimer	12
3.2. Método de Hartree-Fock	14
3.2.1. Spin orbitales	15
3.2.2. Energía del determinante de Slater	16
3.2.3. Ecuaciones de Hartree-Fock	19
3.2.4. Spin-orbitales restringidos y no restringidos	21
3.3. RHF Y UHF	23
3.3.1. Hartree-Fock restringido para capa cerrada (RHF)	23
3.3.2. Ecuaciones de Roothaan	24
3.3.3. Procedimiento SCF	27
3.3.4. Hartree-Fock no restringido: solución para capa abierta (UHF)	28
3.3.5. Bases atómicas: Slater y Gaussianas.	30
3.4. Métodos de Correlación Electrónica	34
3.4.1. Tipos de Correlación Electrónica	35
3.4.2. Funciones de Estados Configuracionales	36
3.4.3. Interacción de Configuraciones (CI)	37
3.5. Método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)	40

3.5.1.	Método de espacio activo completo en un campo autoconsistente (CASSCF)	40
3.5.2.	Procedimiento del método CASSCF	41
3.5.3.	Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger	42
3.5.4.	Teoría Møller-Plesset (MP)	45
3.5.5.	CASPT2	45
3.6.	Averaged Coupled-Pair Functional (ACPF)	46
3.7.	Pseudopotenciales atómicos	48
3.7.1.	Potenciales Efectivos de Carozo (ECP)	49
3.7.2.	Potenciales consistentes en forma y energía	52
3.7.3.	Representación semi-local de pseudopotenciales relativistas	53
4.	La estructura electrónica de $AuCl_2$	58
4.1.	La complejidad en la descripción teórica	61
5.	Métodos Computacionales	63
5.1.	Código utilizado: Molpro	63
5.2.	Descripción de los estados moleculares utilizando el grupo puntual D_{2h}	65
6.	Resultados	67
6.1.	Descripción HF	67
6.2.	Descripción CASSCF	70
6.2.1.	Definición del CASSCF	71
6.3.	CASPT2	74
6.4.	Descripción ACPF	76
7.	Conclusiones	82

Capítulo 1

Introducción

La espectroscopía proporciona la mayor parte de la información sobre los niveles energéticos en átomos y moléculas. Este campo de estudio tiene aplicaciones en la determinación de ángulos, longitudes de enlace, conformaciones y frecuencias de vibración en moléculas. En la química analítica se emplea la espectroscopía para determinar la composición de una muestra.

El espectro de microondas provee información detallada sobre la estructura rotacional, mientras que el espectro infrarrojo brinda información crucial sobre los estados vibracionales. Por otra parte, el espectro UV-visible revela las diferencias energéticas entre estados electrónicos, se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido de alguna especie molecular en una sustancia de composición desconocida.

Los métodos espectroscópicos se utilizan de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos conjugados. El espectro de absorción incluye transiciones electrónicas de los estados base a los excitados, mientras que el espectro de emisión se relaciona con transiciones de estados excitados a estados base o a estados excitados más bajos. Sin embargo, las propiedades espectroscópicas básicas de moléculas que contienen átomos metálicos de transición pueden ser difíciles de describir teóricamente. La razón de esta dificultad nace del hecho de que los átomos metálicos de transición tienen una o varias capas abiertas tipo d , y la degeneración o cuasidegeneración entre varios estados electrónicos bajos ocurre comúnmente en este tipo de moléculas. Además para

átomos pesados ($Z > 40$) los efectos de spin-órbita pueden ser tan grandes como las diferencias de las energías entre diferentes estados electrónicos. Este es el caso para el átomo de oro.

Configuración	Término	J	Nivel (cm^{-1})
$5d^{10}6s$	2S	1/2	0.000
$5d^96s^2$	2D	5/2	9,161.177
		3/2	21,435.191
$5d^96p$	$^2P^0$	1/2	37,358.991
		3/2	41,174.613

Tabla 1.1: Niveles de energía para el átomo de oro [1].

En la tabla anterior queda claro que el desdoblamiento spin-órbita del multiplete 2D (12,274 cm^{-1}) es incluso mayor que la energía de la transición electrónica del estado base (2S) al primer estado excitado (2D) (9,161 cm^{-1}). Es importante mencionar que si bien, para el átomo de cloro el desdoblamiento spin-órbita del multiplete $^2P^o$ es pequeño (882 cm^{-1}) también influye en la correcta descripción de los estados moleculares.

Configuración	Término	J	Nivel (cm^{-1})
$3s^23p^5$	$^2P^o$	3/2	0.000
		1/2	882.3515
$3s^23p^4(^3P)4s$	4P	5/2	71,958.363
		3/2	72,488.568
		1/2	72,827.038

Tabla 1.2: Niveles de energía para el átomo de cloro [1].

Para estudiar la espectroscopía de la molécula AuCl_2 resulta evidente que el hamiltoniano molecular total debe incluir forzosamente el término de la interacción spin-órbita, es decir

$$\mathcal{H}_{Tot} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{SO} \quad (1.1)$$

donde \mathcal{H}_{el} es:

$$\mathcal{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V_{nn} \quad (1.2)$$

y \mathcal{H}_{SO} [2] es:

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_i \sum_\lambda^{nuc} \frac{Z_\lambda}{2c^2} \hat{s}_i \cdot \left(\frac{\vec{r}_{i\lambda}}{r_{i\lambda}^3} \times \hat{P}_i \right) + \sum_{i \neq j} -\frac{1}{2c^2} (\hat{s}_i + 2\hat{s}_j) \cdot \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \hat{P}_i \right) \quad (1.3)$$

Resulta evidente de la forma de estos dos operadores que no hay acoplamiento entre el término de Coulomb ($1/r_{ij}$ siendo éste un operador bielectrónico responsable de la correlación electrónica) y el término $(\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i)/r_i^3$, lo que permite resolver de forma independiente la ecuación de Schrödinger para cada uno de ellos.

Nótese que en la ecuación 1.3 hay un factor Z en el término monolectrónico que está ausente en el término bielectrónico, lo que hace que los efectos de spin-órbita monolectrónico sean mucho más importantes y dominantes para átomos pesados.

En este trabajo nos concentraremos en resolver la ecuación de Schrödinger únicamente para el primer término del hamiltoniano total para obtener los cinco primeros estados puramente electrónicos $|\Lambda S \Sigma\rangle$, como primera aproximación.

$$\mathcal{H}_{el} |\Lambda S \Sigma\rangle = E_{\Lambda S \Sigma} |\Lambda S \Sigma\rangle \quad (1.4)$$

Una vez obtenidos los primeros 5 estados electrónicos (3 de campo de ligando y 2 de transferencia de carga) como función de la geometría molecular nos abocaremos, en una segunda etapa, a resolver la ecuación de Schrödinger incluyendo los efectos de spin-órbita a través de la diagonalización de un hamiltoniano efectivo, en el cual se introducen como elementos diagonales, las mejores energías obtenidas variacionalmente para los 5 primeros estados moleculares. Finalmente esta metodología nos proporcionará el espectro y la composición de los estados de estructura fina $|\Omega\rangle$ en la base de los estados puramente electrónicos $|\Lambda S \Sigma\rangle$ como sigue

$$|\Omega^\alpha\rangle = \sum_{ijk} C_{ijk}^\alpha |\Lambda_i S_j \Sigma_k\rangle \quad (1.5)$$

de forma que los eigenvectores $|\Omega^\alpha\rangle$ son los estados propios de estructura fina del hamiltoniano efectivo total molecular:

$$\mathcal{H}_{ef} |\Omega^\alpha\rangle = E^\alpha |\Omega^\alpha\rangle \quad (1.6)$$

Para resolver la ecuación 1.4 es necesario expresar los estados puramente electrónicos $|\Lambda S \Sigma\rangle$ en una base de configuraciones $|\Phi_i\rangle$ que incluya adecuadamente los efectos de correlación electrónica dinámica y no dinámica. Esto implica la construcción de los estados $|\Lambda S \Sigma\rangle$ por etapas: en primera instancia es necesario construir funciones de onda de orden cero $|\Lambda S \Sigma\rangle_{CASSCF}$ (que incluyan todos los efectos de correlación no dinámica) que deben ser expresadas en la base de determinantes subtendida por todos los orbitales de valencia ocupados y virtuales de cada uno de los átomos de la molécula:

$$|\Lambda S \Sigma\rangle_{CASSCF} = \sum_{I \in S}^{n\text{-excitaciones}} C_I |\Phi_I\rangle \{\psi_i \in S\} \quad (1.7)$$

Posteriormente, para incluir adecuadamente los efectos de correlación dinámica, es necesario incluir todas las simples y dobles excitaciones que puedan generarse a partir de los determinantes incluidos en la función de onda de referencia CASSCF.

$$|\Lambda S \Sigma\rangle = C_0 |\Lambda S \Sigma\rangle_{CASSCF} + \sum_{i,a} C_i^a |\psi_i^a\rangle + \sum_{i<j,a<b} C_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle \quad (1.8)$$

donde $|\psi_i^a\rangle$ y $|\psi_{ij}^{ab}\rangle$ representan las monoexcitaciones y diexcitaciones sobre todos los determinantes $|\Phi_i\rangle$ incluidos en la función de onda $|\Lambda S \Sigma\rangle_{CASSCF}$.

Para encontrar los eigenvalores y eigenvectores del hamiltoniano total (ec. 1.1) se utiliza el hamiltoniano efectivo que aparece en la ecuación de Schrödinger 1.6; los estados de estructura fina definidos por la ecuación 1.5 pueden expresarse en la base de los estados puramente electrónicos $|\Lambda_i S_j \Sigma_k\rangle$ descritos a través de la ecuación 1.7.

Esto significa que la diagonalización del hamiltoniano efectivo (ec. 1.6) se realiza en una base de determinantes de dimensión mucho menor que la base utilizada (ec. 1.8) para encontrar las energías puramente electrónicas $E_{\Lambda S \Sigma}$ (ec. 1.4).

En las siguientes secciones presentaremos las bases teóricas necesarias para comprender los métodos de estructura electrónica que se aplicarán al estudio de los estados electrónicos más bajos de esta molécula triatómica lineal.

Se estudiarán los tres estados de campo de ligando Σ_g^+ , Π_g y Δ_g y los dos estados de transferencia de carga Σ_u^+ y Π_u de la molécula $AuCl_2$ a través de métodos *ab initio* multireferenciales: Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF), Complete Active-Space Second-Order Perturbation Theory (CASPT2) y Averaged Coupled Pair Functional (ACPF). Se utilizará el método CASSCF para incluir los efectos de correlación no-dinámica considerando como activos los orbitales $5d$, $6s$, y $6p$ del átomo de oro y los orbitales $3p$ de los dos ligandos de cloro. Esto implica construir funciones de onda de referencia CASSCF(21,15) de orden 0 para realizar cálculos multireferenciales CASPT2 y ACPF con el objetivo de incluir los efectos de correlación dinámica. En una segunda etapa se incluirán los efectos de spin-órbita.

Analizaremos las transiciones electrónicas de los cuatro primeros estados excitados al estado base que se obtengan de las descripciones a nivel Hartree-Fock, CASSCF(21,15), CASPT2 y ACPF.

Capítulo 2

Objetivos

- Se determinará las geometrías de equilibrio de los tres estados puramente electrónicos del campo de ligando Σ_g^+ , Π_g y Δ_g y de los dos estados puramente electrónicos de transferencia de carga Σ_u^+ y Π_u de la molécula lineal centrosimétrica $AuCl_2$.
- Se determinarán las energías de excitación adiabáticas y verticales del estado base a los cuatro primeros estados excitados.
- Se realizará una comparación crítica de los resultados obtenidos a nivel HF, CASSCF, CASPT2 y CASSCF+ACPF. De esta forma se pondrán en evidencia los efectos de la correlación tanto no-dinámica como dinámica.

Capítulo 3

Métodos *ab initio*

3.1. Aproximación Born-Oppenheimer

Para describir cualquier sistema molecular a nivel cuántico se utiliza la ecuación de Schrödinger

$$\mathcal{H}\Phi(q_i, Q_\alpha) = E\Phi(q_i, Q_\alpha) \quad (3.1)$$

donde E es la energía total, Φ es la función de onda total molecular, \mathcal{H} es el hamiltoniano molecular.

La función de onda total molecular Φ puede ser expresada como el producto de la parte nuclear por la parte electrónica,

$$\Phi(q_i, Q_\alpha) = \Psi(q_i)\chi(Q_\alpha) \quad (3.2)$$

donde α es el índice que hace referencia a los núcleos e i a los electrones.

El Hamiltoniano total molecular sin incluir efectos relativistas y de spin-órbita, está dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \\ & + \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde el primer y tercer término representan la energía cinética de los núcleos y electrones

respectivamente, los demás términos describen la interacción entre partículas: repulsión entre núcleos, atracción entre núcleos-electrones y repulsión entre electrones.

La masa nuclear es aproximadamente 10^4 veces más grande que la del electrón, el principio de incertidumbre nos lleva a que la velocidad del electrón es del orden de 1000 veces la del núcleo. Es por eso que los núcleos están de hecho mucho más localizados en las moléculas que los electrones, pues las velocidades nucleares son considerablemente más pequeñas que las de éstos.

Es por ello que podemos considerar el sistema molecular como un sistema de electrones en un campo constante de Coulomb producido por las cargas de los núcleos fijos en el espacio. Así la energía asociada al potencial de interacción entre núcleos es constante y podemos despreciar el término del Hamiltoniano asociado a la energía cinética de los núcleos. Esto conlleva a escribir la Ec.(3.3) como:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V_{nn} \quad (3.4)$$

donde V_{nn} hace referencia a la repulsión internuclear (constante). A esto se le conoce como aproximación Born-Oppenheimer. Ahora bien, expresando la Ec. (3.4) de la forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{el} + V_{nn} \quad (3.5)$$

Y sustituyendo en la Ec. (3.1), obtenemos:

$$(\mathcal{H}^{el} + V_{nn})\Psi = U\Psi \quad (3.6)$$

donde U es la energía electrónica que incluye la repulsión internuclear. Cada configuración nuclear corresponde a un conjunto de funciones de onda y energías electrónicas, y para cada uno de estos conjuntos se tiene un estado electrónico molecular distinto i.e. Ψ y U se etiquetan con un número cuántico electrónico n :

$$\Psi = \Psi_n(q_i; [Q_\alpha]) \quad (3.7)$$

$$U = U_n([Q_\alpha]) \quad (3.8)$$

donde la dependencia paramétrica explícita de la función de onda electrónica y la repulsión internuclear aparece en el conjunto de coordenadas nucleares Q_α .

La energía electrónica E_n^{el} se define como:

$$E_n^{el} = U_n - V_{nn} \quad (3.9)$$

por lo que la Ec. (3.6) se convierte en:

$$\mathcal{H}^{el}\Psi_n = E_n^{el}\Psi_n. \quad (3.10)$$

La solución a la anterior ecuación de Schrödinger correspondiente al hamiltoniano electrónico se convierte en nuestro principal interés. Es por ello que en los próximos capítulos trataremos de aproximar la solución a esta ecuación utilizando distintos métodos.

3.2. Método de Hartree-Fock

El método Hartree-Fock (HF) es una teoría de campo medio en donde se considera que cada electrón se mueve en un potencial promedio producido por los $N - 1$ electrones restantes moviéndose en un campo coulombiano fijo, producido por todos los núcleos. Usa el principio variacional para determinar la función de onda total multielectrónica que minimice la energía, tomando en cuenta que esta función de onda tiene que ser antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas de cualquier par de electrones, ya que estos son fermiones con spin 1/2 y obedecen el principio de exclusión de Pauli.

Un orbital molecular (OM) es una función de onda monoeléctronica que describe el comportamiento de un electrón en una molécula en presencia de cierto campo efectivo generado por los $N-1$ electrones restantes y los núcleos.

3.2.1. Spin orbitales

Cada función de onda monoeléctronica se describe como un producto de una función espacial y una función de spin. Es decir,

$$\chi_i(\mathbf{x}) \equiv \psi_i(\mathbf{r})\sigma_i(s) \quad (3.11)$$

con

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.12)$$

donde a $\chi_i(\mathbf{x})$ se le denomina función de onda Spin-Orbital (SO) del electrón i , ψ_i es la función de onda espacial y σ es la función de spin del electrón (*spin up* $\alpha(s_1)$ ó *spin down* $\beta(s_2)$) y \mathbf{x} representa las coordenadas de posición y de espín del electrón ($\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, s\}$). A partir de estas funciones de onda monoeléctronicas denominadas spín-orbitales podemos escribir la función de onda total HF multielectronica como un determinante de Slater:

$$\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

$$\Phi_0 = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_N(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (3.14)$$

Como consecuencia de las propiedades de los determinantes, la función cambia de signo si se intercambian dos filas (electrones) de posición, lo que indica su carácter antisimétrico, y es cero, si dos columnas son iguales, es decir, dos electrones no pueden estar descritos por el mismo spin-orbital ya que significaría que la función de onda se anula en todo el espacio, obedece el principio de exclusión de Pauli.

El principio variacional establece que cualquier función de onda usada para aproximar la función de onda exacta del estado base del sistema tiene energía mayor o igual a la energía exacta (la igualdad se obtiene sólo cuando la función de onda es la exacta):

$$E_{HF} \geq E_0 \quad (3.15)$$

La energía del sistema asociada al estado base se obtiene al calcular el valor esperado del Hamiltoniano electrónico, dividida por la norma al cuadrado de la función de onda:

$$E_{HF} = \frac{\langle \Phi_0 | \mathcal{H}^{el} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \quad (3.16)$$

con

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1. \quad (3.17)$$

A esta energía se le conoce como la energía del determinante de Slater o energía Hartree-Fock.

3.2.2. Energía del determinante de Slater

Para calcular la contribución de cada uno de los términos del hamiltoniano a la energía definimos el operador de antisimetrización \hat{A} que actúa sobre el producto de los términos de la diagonal del determinante de Slater,

$$\Phi_0 = \hat{A}[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_N(\mathbf{x}_N)] = \hat{A}B. \quad (3.18)$$

El operador de antisimetrización se define como:

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \hat{P}_{ij} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\mathbb{1} - \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} - \cdots \right]. \quad (3.19)$$

El operador \hat{P}_{ijk} genera todas las permutaciones posibles de las coordenadas de dos electrones, \hat{P}_{ijk} genera todas las posibles permutaciones de tres electrones, etc. \hat{A} y \hat{H} satisfacen las siguientes relaciones:

$$\hat{A}\mathcal{H}^{el} = \mathcal{H}^{el}\hat{A} \quad (3.20)$$

$$\hat{A}\hat{A} = \sqrt{N!}\hat{A} \quad (3.21)$$

Por otro lado, podemos escribir a \mathcal{H}^{el} en unidades atómicas y en función de operadores monoeléctricos y bielectrónicos, como:

$$\mathcal{H}^{el} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_j \sum_{i < j} \hat{g}_{ij} \quad (3.22)$$

donde

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (3.23)$$

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.24)$$

El operador monoeléctrico \hat{h}_i describe la interacción del electrón i -ésimo con el campo de los núcleos, y \hat{g}_{ij} es el operador de Coulomb entre electrones.

Usando la Ec. (3.19) obtenemos el valor esperado del hamiltoniano electrónico

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Phi_0 | \mathcal{H}^{el} | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \hat{A}B | \mathcal{H}^{el} | \hat{A}B \rangle \\ &= \sqrt{N!} \langle B | \mathcal{H}^{el} | \hat{A}B \rangle \\ &= \sum_p (-1)^p \langle B | \mathcal{H}^{el} | \hat{P}B \rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

Para el operador monoeléctrico \hat{h} sólo contribuye la parte de la identidad del operador \hat{P} . Para la primera coordenada, dado que todos los orbitales moleculares están normalizados se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle B | \hat{h}_1 | B \rangle &= \langle \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N | \hat{h}_1 | \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N \rangle \\ &= \langle \chi_1 | \hat{h}_1 | \chi_1 \rangle \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle \cdots \langle \chi_N | \chi_N \rangle \\ &= \langle \chi_1 | \hat{h}_1 | \chi_1 \rangle \\ &= h_1 \end{aligned} \quad (3.26)$$

De la Ec. (3.22), tenemos que:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathcal{H}^{el} | \Phi_0 \rangle &= \sum_p (-1)^p \left\langle B \left| \sum_i \hat{h}_i + \sum_j \sum_{i < j} \hat{g}_{ij} \right| \hat{P}B \right\rangle \\ &= \sum_p (1)^p \left[\sum_i \langle B | \hat{h}_i | \hat{P}B \rangle + \sum_i \sum_{j > 1} \langle B | \hat{g}_{ij} | \hat{P}B \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.27)$$

Los elementos que involucran al operador de permutación son cero. Como ejemplo consideremos la permutación de los electrones 1 y 2,

$$\begin{aligned}
\langle B|\hat{h}_1|B\rangle &= \langle \chi_1\chi_2\cdots\chi_N|\hat{h}_1|\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \\
&= \langle \chi_1|\hat{h}_1|\chi_2\rangle \langle \chi_2|\chi_1\rangle \cdots \langle \chi_N|\chi_N\rangle \\
&= 0
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Para el operador bielectrónico (\hat{g}_{12}), sólo contribuyen los operadores identidad y \hat{P}_{12} . En la contribución de permutaciones de tres electrones, hay al menos una integral que involucra orbitales moleculares distintos. Por otro lado, el término que proviene del operador identidad esta dado por:

$$\begin{aligned}
\langle B|\hat{g}_{12}|B\rangle &= \langle \chi_1\chi_2\cdots\chi_N|\hat{g}_{12}|\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \\
&= \langle \chi_1\chi_2|\hat{g}_{12}|\chi_1\chi_2\rangle \cdots \langle \chi_N|\chi_N\rangle \\
&= \langle \chi_1\chi_2|\hat{g}_{12}|\chi_1\chi_2\rangle = J_{12}.
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Al elemento de matriz J_{12} se le conoce como *integral de Coulomb*. Representa la repulsión clásica entre dos distribuciones de carga dadas por $\chi_1^2(\mathbf{x}_1)$ y $\chi_2^2(\mathbf{x}_2)$.

El término que proviene del operador \hat{P} esta dado por:

$$\begin{aligned}
\langle B|\hat{g}_{12}|B\rangle &= \langle \chi_1\chi_2\cdots\chi_N|\hat{g}_{12}|\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \\
&= \langle \chi_1\chi_2|\hat{g}_{12}|\chi_2\chi_1\rangle \cdots \langle \chi_N|\chi_N\rangle \\
&= \langle \chi_1\chi_2|\hat{g}_{12}|\chi_2\chi_1\rangle = K_{12}.
\end{aligned} \tag{3.30}$$

A K_{12} se le conoce como *integral de intercambio* y no tiene analogía clásica. Entonces, la energía puede ser expresada como:

$$\begin{aligned}
E_{HF} &= \sum_{i=1}^{N_{elec}} \langle \chi_i|\hat{h}_i|\chi_i\rangle + \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j>i}^{N_{elec}} (\langle \chi_i\chi_j|\hat{g}_{12}|\chi_i\chi_j\rangle - \langle \chi_i\chi_j|\hat{g}_{12}|\chi_j\chi_i\rangle) + V_{nn}; \\
E_{HF} &= \sum_{i=1}^{N_{elec}} h_i + \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j>i}^{N_{elec}} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}, \\
E_{HF} &= \sum_{i=1}^{N_{elec}} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j=1}^{N_{elec}} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}.
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Con el fin de obtener la variación de la energía, es conveniente expresar la energía en términos del operador de Coulomb (\hat{J}) y el operador de intercambio (\hat{K}) de la siguiente forma:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_{elec}} \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{elec}} (\langle \chi_j | \hat{J} | \chi_j \rangle - \langle \chi_j | \hat{K}_i | \chi_j \rangle) + V_{nn} \quad (3.32)$$

donde los operadores \hat{J} y \hat{K} se definen como:

$$\hat{J} | \chi_j(2) \rangle = \langle \chi_i(1) | \hat{g}_{12} | \chi_i(1) \rangle | \chi_j(2) \rangle \quad (3.33)$$

$$\hat{K} | \chi_j(2) \rangle = \langle \chi_i(1) | \hat{g}_{12} | \chi_j(1) \rangle | \chi_i(2) \rangle. \quad (3.34)$$

3.2.3. Ecuaciones de Hartree-Fock

El objetivo ahora es determinar un conjunto de Orbitales Moleculares que minimicen la energía. Dado el determinante de Slater $|\Phi_0\rangle = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_N(\mathbf{x}_N)\rangle$, la energía $E_{HF} = \langle \Phi_0 | H^{elec} | \Phi_0 \rangle$ es una funcional de los spin-orbitales $\{\chi_a\}$. Para derivar las ecuaciones de Hartree-Fock que definen a los spin-orbitales óptimos, necesitamos minimizar $E[\{\chi_a\}]$ con respecto a los spin-orbitales sujeto a la restricción de que los spin-orbitales permanezcan ortogonales:

$$\int \chi_i^*(1)\chi_j(1)d\mathbf{x}_1 = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.35)$$

Este problema de optimización se resolverá utilizando el método de *Multiplicadores de Lagrange*.

Entonces la restricción es de la forma

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij} = 0 \quad (3.36)$$

La función de Lagrange de los spin-orbitales es:

$$\mathcal{L} = E_{HF} - \sum_{ij}^{N_{elec}} \lambda_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (3.37)$$

$$\delta\mathcal{L} = \delta E_{HF} - \sum_{ij}^{N_{elec}} \lambda_{ij} (\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle - \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle) = 0. \quad (3.38)$$

donde λ_{ij} son los multiplicadores de Lagrange.

La variación de la energía en términos del operador de Fock está dada por:[\[3\]](#)

$$\begin{aligned} \delta E_{HF} &= \sum_i^{N_{elec}} (\langle \delta\chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{h}_i | \delta\chi_i \rangle) + \sum_{ij}^{N_{elec}} (\langle \delta\chi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \delta\chi_i \rangle) \\ \delta E_{HF} &= \sum_i^{N_{elec}} (\langle \delta\chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{F}_i | \delta\chi_i \rangle). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Donde el operador de Fock se define como:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^{N_{\text{elec}}} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.40)$$

El operador de Fock es monoeléctrico y describe la energía cinética de un electrón, la atracción con todos los núcleos y la repulsión con los otros $N-1$ electrones a través de la interacción con un campo efectivo. Este consiste de un campo promedio que sustituye la interacción instantánea electrón-electrón por un campo de Coulomb promedio y la parte de intercambio que contiene la repulsión entre electrones con mismo spin producida por el principio de Pauli. El Hamiltoniano electrónico no es la suma de operadores de Fock.

Entonces la variación de la funcional de Lagrange (3.38) es:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_i^{N_{\text{elec}}} (\langle \delta\chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{F}_i | \delta\chi_i \rangle) - \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} \lambda_{ij} (\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle - \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle) \quad (3.41)$$

Usando las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \langle \chi | \delta\chi \rangle &= \langle \delta\chi | \chi \rangle^* \\ \langle \chi | \hat{F} | \delta\chi \rangle &= \langle \delta\chi | \hat{F} | \chi \rangle^* , \end{aligned} \quad (3.42)$$

obtenemos:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_i^{N_{\text{elec}}} \langle \delta\chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle - \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} \lambda_{ij} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \sum_i^{N_{\text{elec}}} \langle \delta\chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle^* - \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} \lambda_{ij} \langle \delta\chi_j | \chi_i \rangle^* . \quad (3.43)$$

La variación de $|\delta\phi\rangle$ o $|\delta\phi\rangle^*$ debe cumplir $\delta L = 0$. De la ecuación anterior se obtiene entonces que :

$$\sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle = 0 \quad (3.44)$$

Esto implica que los multiplicadores de Lagrange son elementos de una matriz Hermitiana ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$). El conjunto final de ecuaciones conocidas (ecuaciones de Hartree-fock) se pueden escribir como:

$$\hat{F}_i \chi_i = \sum_j^{N_{\text{elec}}} \lambda_{ij} \chi_j \quad (3.45)$$

Estas ecuaciones son justamente las ecuaciones que definen los mejores spin-orbitales para encontrar el mínimo de la energía cuando la función de onda es un determinante de Slater. Por

medio de una transformación unitaria que hace la matriz de los multiplicadores de Lagrange diagonal, es decir, $\lambda_{ij} = 0$ y $\lambda_{ii} = \epsilon_i$. Este conjunto especial de orbitales moleculares $\{\chi'\}$ son llamados orbitales moleculares canónicos y transforman la ecuación anterior en una ecuación de pseudo-eigenvalores.

$$\boxed{\hat{F}_i \chi'_i = \epsilon_i \chi'_i} \quad (3.46)$$

La Ec.(3.46) representa a las *Ecuaciones de Hartree-Fock Canónicas*. Los multiplicadores de Lagrange se interpretan como las energías de los orbitales moleculares y son los valores esperados del operador de Fock en la base de los OM.

$$\langle \chi'_i | \hat{F}_i | \chi'_i \rangle = \epsilon_i \langle \chi'_i | \chi'_i \rangle = \epsilon_i \quad (3.47)$$

Las energías de los orbitales son los elementos de matriz del operador de Fock en donde es diagonal.

Le energía total en términos de las integrales monoeléctricas, las de Coulomb y de intercambio en la base de orbitales HF se expresa como:

$$E = \sum_i^{N_{\text{elec}}} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) + V_{nn} \quad (3.48)$$

$$\epsilon_i = \langle \chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle = h_i + \sum_j^{N_{\text{elec}}} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij})$$

La energía total no es la suma de las energías de los orbitales moleculares. Si se suman todas las energías de los orbitales ocupados se hace un conteo doble incorrecto de las interacciones de Coulomb y de intercambio.

3.2.4. Spin-orbitales restringidos y no restringidos

Hasta ahora, hemos analizado las ecuaciones de Hartree-Fock en términos de un conjunto general de spin-orbitales $\{\chi_a\}$. Ahora, considerando el sistema atómico o molecular que nos interesa describir, debemos ser más específicos con la forma en que los spin-orbitales se determinan.

En esta sección, estamos interesados en describir dos tipos de spin-orbitales: spin-orbitales restringidos y spin-orbitales no restringidos.

Dado un conjunto de k orbitales espaciales $\{\psi_i | i = 1, 2, 3, \dots, k\}$ se puede formar un conjunto de $2k$ spin-orbitales $\{\chi_i | i = 1, 2, 3, \dots, 2k\}$ como

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(s) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(s) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, k \quad (3.49)$$

donde α y β representan la parte de spin. La variable \mathbf{x} es tetradimensional e involucra a la parte espacial y de spin simultáneamente. Estos spin-orbitales se conocen como spin-orbitales restringidos, y a los determinantes formados por ellos son llamados determinantes restringidos. En estos determinantes cada spin-orbital espacial ψ_i puede estar ocupado por un electrón (spin-down o spin-up) o por dos electrones apareados (uno con spin-down y otro con spin-up). Es conveniente clasificar los determinantes restringidos en función del número de orbitales espaciales ocupados por un solo electrón. Un determinante en el cual cada orbital espacial está doblemente ocupado es denominado determinante de *capa cerrada*. Una *capa abierta* es un orbital espacial que contiene solo un electrón.

Los spin-orbitales *no restringidos* tienen diferentes orbitales espaciales para diferentes spines. Dado un conjunto de k spin-orbitales ortonormales $\{\psi_i^\alpha\}$,

$$\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\alpha \rangle = \delta_{ij} \quad (3.50)$$

y un conjunto diferente de k spin-orbitales ortonormales $\{\psi_i^\beta\}$

$$\langle \psi_i^\beta | \psi_j^\beta \rangle = \delta_{ij} \quad (3.51)$$

tal que los dos conjuntos no son ortogonales entre sí:

$$\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle = S^{\alpha\beta} \quad (3.52)$$

donde $\mathbf{s}^{\alpha\beta}$ es la matriz de traslape, podemos formar $2k$ spin-orbitales *no restringidos* como:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(s) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, k \quad (3.53)$$

es inmediato demostrar que los $2k$ spin-orbitales no restringidos son un conjunto ortonormal.

3.3. RHF Y UHF

3.3.1. Hartree-Fock restringido para capa cerrada (RHF)

En esta sección nos ocuparemos en desarrollar los procedimientos para calcular las funciones de onda HF usando los spin-orbitales restringidos y considerando el determinante de capa cerrada. Entonces nuestros estados moleculares solo pueden tener un número par N de electrones, todos ellos apareados, así $n = N/2$ orbitales espaciales están doblemente ocupados. Esto restringe el tratamiento a estados base de capa cerrada. El conjunto de spin-orbitales restringidos tiene la forma:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.54)$$

y el determinante restringido para el estado base es:

$$\begin{aligned} \psi_0 &= |\chi_1\chi_1 \cdots \chi_{N-1}\chi_N| \\ &= |\psi_1\bar{\psi}_1 \cdots \psi_a\bar{\psi}_a \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}| \end{aligned} \quad (3.55)$$

Por medio de la integración de la ecuación Hartree-Fock respecto a variables de spin se llega a ecuaciones que involucran sólo funciones espaciales, las cuales son más fáciles de manipular para cálculos numéricos.^[4]

El operador de Fock para capa cerrada en función de orbitales espaciales es:

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} (2J_a(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_a(\mathbf{r}_1)), \quad (3.56)$$

donde el operador de intercambio y de Coulomb esta dado por:

$$J_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_a(\mathbf{r}_2) \right] \psi_b(\mathbf{r}_1), \quad (3.57)$$

$$K_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_b(\mathbf{r}_2) \right] \psi_a(\mathbf{r}_1). \quad (3.58)$$

El operador de Coulomb se puede interpretar como la interacción coulombiana entre el electrón 1 en el orbital b y la densidad electrónica $-\psi(\psi_a(\mathbf{r}_2))^2 = \psi_a^*(\mathbf{r}_2)\psi_a(\mathbf{r}_2)$ asociada al orbital a. El operador de intercambio describe la interacción entre el electrón 1 y electrón 2 en la región de traslape entre el orbital a y b, separados por r_{12} . Estas ecuaciones son idénticas a aquellas deducidas de spin orbitales, excepto que hay un factor de 2 en el operador de Coulomb. La suma es sobre los $N/2$ orbitales ocupados, ya que ahora los orbitales espaciales están doblemente ocupados.

En la siguiente sección se introduce la aproximación de Roothaan la cual describe los orbitales espaciales como una combinación lineal de un conjunto base de funciones espaciales centradas en los núcleos de todos los átomos en la molécula. Existe un método equivalente al de Roothaan para capa abierta que más adelante se dará una breve explicación.

3.3.2. Ecuaciones de Roothaan

Ahora que hemos eliminado el espín, el cálculo de los orbitales moleculares se vuelve equivalente al problema de resolver la ecuación integro-diferencial espacial:

$$\hat{F}_i(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (3.59)$$

Actualmente no hay procedimientos prácticos disponible para resolver (3.76). Sin embargo en 1951 Roothaan desarrolló un método (LCAO) para resolver las ecuaciones HF para capa cerrada. Usando una base conocida de funciones, demostró que las ecuaciones integrodiferenciales pueden ser transformadas en un conjunto de ecuaciones algebraicas y así resolverlas por métodos matriciales.

Introduciendo un conjunto de K funciones base conocidas $\{\phi_\mu(\vec{r}), \mu = 1, 2, \dots, K\}$ y desarrollando los orbitales moleculares como una combinación lineal de los orbitales atómicos

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad i = 1, 2, 3, \dots, K \quad (3.60)$$

Sustituyendo en las ecuaciones HF (3.76)

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \quad (3.61)$$

Multiplicando por la izquierda por ϕ_{μ}^* obtenemos una ecuación matricial:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \mathbf{F}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \epsilon_i C_{\nu i} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.62)$$

Definimos ahora dos matrices:

La *matriz de traslape* \mathbf{S} que tiene elementos:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d(\mathbf{r}_1) \quad (3.63)$$

Y la *matriz de Fock* \mathbf{F} que tiene elementos:

$$F_{\nu\mu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d(\mathbf{r}_1) \quad (3.64)$$

Por lo tanto las ecuaciones de HF quedan como:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, 3, \dots, K \quad (3.65)$$

a las ecuaciones (3.65) se les denomina *ecuaciones de Roothaan* y pueden ser escritas de forma más compacta como la siguiente ecuación matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (3.66)$$

donde \mathbf{C} es una matriz cuadrada de tamaño $K \times K$ de los coeficientes $C_{\mu i}$ y ϵ es una matriz diagonal de las energías ϵ_i .

Para determinar los orbitales moleculares $\{\psi_i\}$ y las energías orbitales $\{\epsilon_i\}$ es equivalente a resolver la ecuación matricial $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$.

Para obtener una expresión explícita para la matriz de Fock, introducimos la *matriz densidad*. Para un sistema de capa cerrada descrito por una función de onda de un solo determinante de Slater con cada orbital molecular ψ_a ocupado, la densidad de carga total es

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \quad (3.67)$$

tal que $\rho(\vec{r})$ es la densidad de probabilidad electrónica total.

Sustituyendo la Ec.(3.60) en la ecuación (3.67) para la densidad de carga

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^* \psi_a \\ &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_\nu C_{\nu a}^* \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.68)$$

donde se define la *matriz densidad* como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (3.69)$$

La matriz de Fock explícita es

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{mono} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ &= H_{\mu\nu}^{mono} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ &= H_{\mu\nu}^{mono} + G_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (3.70)$$

donde

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.71)$$

$$H_{\mu\nu}^{mono} = \int \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.72)$$

Esta expresión final para la matriz de Fock contiene la parte monoeléctronica \mathbf{H} la cual es fija, y la parte bielectrónica \mathbf{G} la cual depende de la matriz densidad \mathbf{P} y de las integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.

Debido a que la matriz densidad de Fock depende de la matriz densidad o equivalente, de los coeficientes de desarrollo \mathbf{C} ,

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C}) \quad (3.73)$$

las ecuaciones de Roothaan son no lineales,

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon \quad (3.74)$$

y tendrán que ser resueltas de manera iterativa. Si la matriz de traslape \mathbf{S} fuese unitaria (si tuviésemos una base ortonormal), entonces tendríamos

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{C}\epsilon \quad (3.75)$$

y las ecuaciones de Roothaan tomarían la forma de un problema matricial usual de eigenvalores, y podríamos encontrar los eigenvectores \mathbf{C} y los eigenvalores ϵ , diagonalizando \mathbf{F} .

3.3.3. Procedimiento SCF

Es posible resolver las ecuaciones del método de Roothaan mediante el siguiente procedimiento autoconsistente (SCF) [4]:

1. Se definen los parámetros que especifican el sistema molecular (el conjunto de coordenadas nucleares, números atómicos y números de electrones) y la base atómica $\{\phi_\mu\}$.
2. Se calculan todas las integrales moleculares requeridas, $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}$ y $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.
3. Diagonalizar la matriz de traslape \mathbf{S} y obtener una matriz de transformación \mathbf{X} .
4. Obtener un ansatz para la matriz densidad \mathbf{P} .
5. Calcular la matriz \mathbf{G} de la ecuación (3.70) de la matriz densidad \mathbf{P} y las integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.

6. Sumar G al Hamiltoniano monoeléctrico para obtener la matriz de Fock $\mathbf{F}=\mathbf{H}+\mathbf{G}$.
7. Calcular la matriz de Fock transformada $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$
8. Diagonalizar \mathbf{F}' para obtener \mathbf{C}' y ϵ .
9. Calcular $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$.
10. Construir una matriz densidad nueva \mathbf{P} usando \mathbf{C} , mediante la ecuación (3.69).
11. Determinar si el proceso ha convergido, i.e, determinar si la nueva matriz de densidad del punto (1) es igual a la matriz densidad previa, dentro de cierto criterio especificado. Si el procedimiento no ha convergido, regresar al paso (5) con la nueva matriz de densidad.
12. Si el procedimiento ha convergido, entonces usar la solución, representada por $\mathbf{C}, \mathbf{P}, \mathbf{F}$, etc., para calcular las cantidades de interés.

3.3.4. Hartree-Fock no restringido: solución para capa abierta (UHF)

La ecuación general de valores propios de Hartree-Fock, en términos de orbitales de espín, es:

$$\hat{F}_i(\mathbf{r}_1)\chi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{r}_1) \quad (3.76)$$

El método de Hartree-Fock sin restricciones (UHF) es utilizado en sistemas de capa abierta (uno o más electrones no apareados). A diferencia de la teoría restringida de Hartree-Fock (RHF) que usa un solo orbital espacial dos veces, uno multiplicado por la función de spin α y el otro multiplicado por la función de spin β en el determinante de Slater, la teoría de Hartree-Fock no restringida usa diferentes orbitales espaciales para los electrones β y α .

El conjunto de spin-orbitales no restringidos tiene la forma:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) = \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.77)$$

Para derivar las ecuaciones espaciales que definen a ψ_i^α y ψ_i^β , necesitamos insertar las ecuaciones (3.109) para los spin-orbitales $\{\chi_i\}$ en la ecuación general Hartree Fock (3.76) e integrar respecto a la variable de spin ω .

El operador de Fock para los electrones con spin α y β tienen la forma:

$$F^\alpha(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_b^{N_\alpha} \hat{J}_b^\alpha(\mathbf{r}_1) - \hat{k}_b^\alpha + \sum_b^{N_\beta} \hat{J}_b^\beta(\mathbf{r}_1) \quad (3.78)$$

$$F^\beta(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_b^{N_\beta} \hat{J}_b^\beta(\mathbf{r}_1) - \hat{k}_b^\beta + \sum_b^{N_\alpha} \hat{J}_b^\alpha(\mathbf{r}_1) \quad (3.79)$$

respectivamente.

Los operadores de intercambio y de Coulomb no restringidos se definen análogamente a los operadores restringidos, como:

$$\hat{J}_a^\alpha(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \phi_a^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_a^\alpha(\mathbf{r}_2) \quad (3.80)$$

$$\begin{aligned} \hat{K}_a^\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) &= \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_i^\alpha(\mathbf{r}_2) \right] \phi_a^\alpha(\mathbf{r}_1) \\ &= \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \hat{P}_{12} \phi_a^\alpha(\mathbf{r}_2) \right] \phi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (3.81)$$

Los electrones con spin α sienten un potencial de Coulomb \hat{J}_b^α proveniente de los electrones con spin β que ocupan los orbitales de los electrones con spin α . Lo mismo para los electrones con spin β . La energía electrónica total sin restricciones ahora se puede escribir como:

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_a^{N_\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N_\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N_\alpha} \sum_b^{N_\alpha} (\hat{J}_{ab}^{\alpha\alpha} - \hat{K}_{ab}^{\alpha\alpha}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_a^{N_\beta} \sum_b^{N_\beta} (\hat{J}_{ab}^{\beta\beta} - \hat{K}_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N_\alpha} \sum_b^{N_\beta} \hat{J}_{ab}^{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (3.82)$$

Similar a como introdujimos una base en el caso restringido, si introducimos una base con diferentes coeficientes de desarrollo para los orbitales espaciales de los electrones con spin α que para los β , obtenemos las ecuaciones de Pople-Nesbet :

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \epsilon^\alpha \quad (3.83)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \epsilon^\beta \quad (3.84)$$

La solución de estas ecuaciones requieren de las matrices de desarrollo \mathbf{C}^α y \mathbf{C}^β para iniciar el proceso autoconsistente acoplado, puesto que \mathbf{F}^α depende tanto de \mathbf{C}^α como de \mathbf{C}^β , como se desprende de las ecuaciones (3.78) y (3.79).

Este método tiene un inconveniente. Un único determinante de Slater de diferentes orbitales para diferentes spines no es una función propia del operador \mathbf{S}^2 . El estado base está contaminado por estados excitados. Si hay un electrón más de espín α que de espín β , el estado base es un doblete. El valor esperado de \mathbf{S}^2 , debería ser igual a

$$\langle \mathbf{S}^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = 0.75 \quad (3.85)$$

pero en realidad será bastante más que este valor, ya que el estado del doblete está contaminado por un estado cuadruplete. Un estado triplete con dos electrones α en exceso debería tener

$$\langle \mathbf{S}^2 \rangle = 1(1 + 1) = 2 \quad (3.86)$$

pero será mayor ya que el triplete está contaminado por un estado quintuplete. Cuando se realizan cálculos Hartree-Fock no restringidos, siempre es necesario comprobar esta contaminación. Por ejemplo, con un estado de doblete, si $\langle \mathbf{S}^2 \rangle = 0.8$ o menos, probablemente sea satisfactorio. Si es 1 o más, ciertamente no es satisfactorio y hay que rechazar el cálculo y adoptar un enfoque diferente.

3.3.5. Bases atómicas: Slater y Gaussianas.

De acuerdo con la aproximación LCAO-MO (Ec.3.60) podemos construir orbitales moleculares a partir de una combinación lineal de orbitales atómicos. La base completa definida por los $\{\phi_\nu\}$ son los orbitales atómicos. El coeficiente $C_{\mu i}$ es el peso de la función base $\{\phi_\nu\}$ en el orbital molecular Ψ_i . En principio, un conjunto de funciones base completo debe ser utilizado para representar a los orbitales moleculares de manera exacta, sin embargo, para el espacio vectorial que contiene a los orbitales moleculares, una base completa significa el uso de un número infinito de funciones de base, lo cual es imposible en la práctica. La precisión y el

tiempo computacionalmente en los cálculos del método de Rothan dependen de la elección de las funciones base $\{\phi_\nu\}$. Cada orbital atómico puede ser representado por orbitales tipo Slater centrados en los núcleos del sistema porque éstos son los orbitales que mejor reproducen las soluciones de las ecuaciones HF para átomos aislados.

Los orbitales tipo Slater (STO) pueden escribirse en coordenadas polares (Ec.(3.87)) o cartesianas (Ec.(3.88)),

$$\phi_{nlm}^{STO}(r, \theta, \psi) = NY_{l,m}(\theta, \psi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (3.87)$$

$$\phi_{a,b,c}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad (3.88)$$

donde N es una constante de normalización, $Y_{l,m}$ son las funciones conocidas como armónicos esféricos, mientras que ζ controla la extensión espacial del orbital. En la representación en coordenadas cartesianas, a , b y c controlan el momento angular de manera que $L = a + b + c$.

En un cálculo SCF se necesita calcular del orden de $M^4/8$ (donde M es el número de funciones de base) integrales bielectrónicos ($\mu\nu|\lambda\sigma$). Estas integrales tienen la forma:

$$(\mu_A\nu_B|\lambda_C\sigma_D) = \int \phi_\mu^{A*}(\mathbf{r}_1)\phi_\nu^B(\mathbf{r}_1)r_{12}^{-1}\phi_\lambda^{C*}(\mathbf{r}_2)\phi_\sigma^D(\mathbf{r}_2)d(\mathbf{r}_1)d(\mathbf{r}_2) \quad (3.89)$$

donde ϕ_μ^A es la función de base centrada en el núcleo del átomo A, es decir, en \mathbf{R}_A . La integral involucra 4 diferentes centros: \mathbf{R}_A , \mathbf{R}_B , \mathbf{R}_C , \mathbf{R}_D . Desafortunadamente, Evaluar analíticamente estas integrales es imposible y hacerlo de forma numérica es complicado y requiere de mucho tiempo computacional cuando se usan orbitales tipo Slater.

Por esta razón las funciones base tipo Gaussinas son las más usadas en estos cálculos. Pueden ser escritas en terminos de coordenadas polares (Ec.(3.90)) o cartesianas (Ec.(3.91)), [5]:

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r} \quad (3.90)$$

$$\phi_{a,b,c}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (3.91)$$

donde la suma de a , b y c determinan el tipo de orbital (por ejemplo, $a + b + c = 1$ para un tipo p) y ζ controla la extensión espacial del orbital. Aún cuando los orbitales de tipo Gaussiano

parecen similares en los dos conjuntos de coordenadas, hay una diferencia sustancial. Un orbital tipo d ($l=2$) tiene cinco componentes en coordenadas esféricas ($Y_{2,2}, Y_{2,1}, Y_{2,0}, Y_{2,-1}, Y_{2,-2}$), pero son seis sus componentes en coordenadas cartesianas ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$). Estas seis funciones pueden transformarse en cinco funciones esféricas de tipo d y una función s adicional ($x^2 + y^2 + z^2$). En forma análoga, hay diez funciones cartesianas de tipo f , que pueden ser transformadas en siete funciones f y un conjunto de funciones p , todas de tipo esférico.

Los programas para realizar cálculos de estructura electrónica transforman las coordenadas cartesianas en funciones esféricas. Las funciones base tipo Gaussinas tienen una propiedad general que simplifica considerablemente los cálculos permitiendo la evaluación de las integrales bielectrónicas de manera exacta y relativamente sencilla, y es que, el producto de dos Gaussinas centradas en dos puntos resulta ser una nueva Gaussina centrada en otro punto localizado entre los dos centros originales [5], (ver figura 2.1).

Para ilustrar la propiedad del producto de Gaussinas consideremos la función Gaussina $1s$ normalizada

$$\phi_{1s}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} \quad (3.92)$$

y analicemos el producto de $\phi_{1s}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ con $\phi_{1s}^{GTO}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$

$$\begin{aligned} \phi_{1s}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A)\phi_{1s}^{GTO}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2} \\ &= A e^{-(\alpha+\beta)|\mathbf{r}-\mathbf{R}_P|^2} \end{aligned} \quad (3.93)$$

donde la constante A es

$$A = \left(\frac{2\alpha\beta}{(\alpha+\beta)\pi}\right)^{3/4} \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2\right] \quad (3.94)$$

y el centro P de la nueva Gaussina está en línea que conecta los dos centros A y B ,

$$\mathbf{R}_P = \frac{\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B}{\alpha + \beta} \quad (3.95)$$

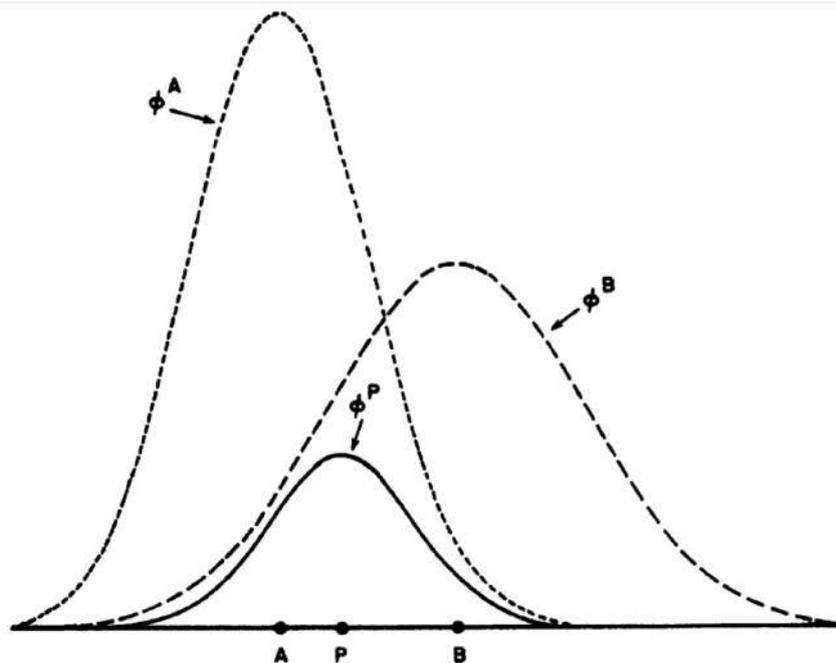


Figura 3.1: El producto de dos Gaussianas 1s es igual a una tercera Gaussiana 1s. [4]

Las mayores diferencias entre los STO y GTO ocurren en $r = 0$ y para r muy grande. En función las funciones tipo Slater tienen derivada finita mientras que las Gaussianas tienen derivada nula. Para valores grandes de r las funciones Gaussianas decaen mucho más rápido que las funciones tipo Slater. Las integrales bielectrónicas pueden ser calculadas eficientemente usando GTO, sin embargo estas funciones no son una base óptima porque tienen un comportamiento asintótico diferente al esperado para orbitales moleculares (comportamiento heredado del decaimiento exponencial de los orbitales atómicos). Para mejorar este comportamiento se usa como funciones base combinaciones lineales fijas de funciones Gaussianas de forma que éstas reproduzcan mejor el comportamiento asintótico de los orbitales de Slater. A las combinaciones lineales se les denomina contracciones y a las Gaussianas simples utilizadas para construir estas combinaciones lineales se les llama Gaussianas *primitivas*. Las contracciones, forman la base de las *funciones Gaussianas contraídas* (CGF)[3],

$$\phi_{\mu}^{CGF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sigma_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GTO}(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (3.96)$$

donde $d_{p\mu}$ y $\alpha_{p\mu}$ son los coeficientes y exponentes de contracción, y L es la longitud de la contracción.

Se puede ajustar un orbital tipo Slater con una combinación lineal (contracción) de $N=1,2,3,4,\dots$ Gaussinas primitivas. Una contracción de N gaussianas para imitar un STO es llamada una base STO-NG.

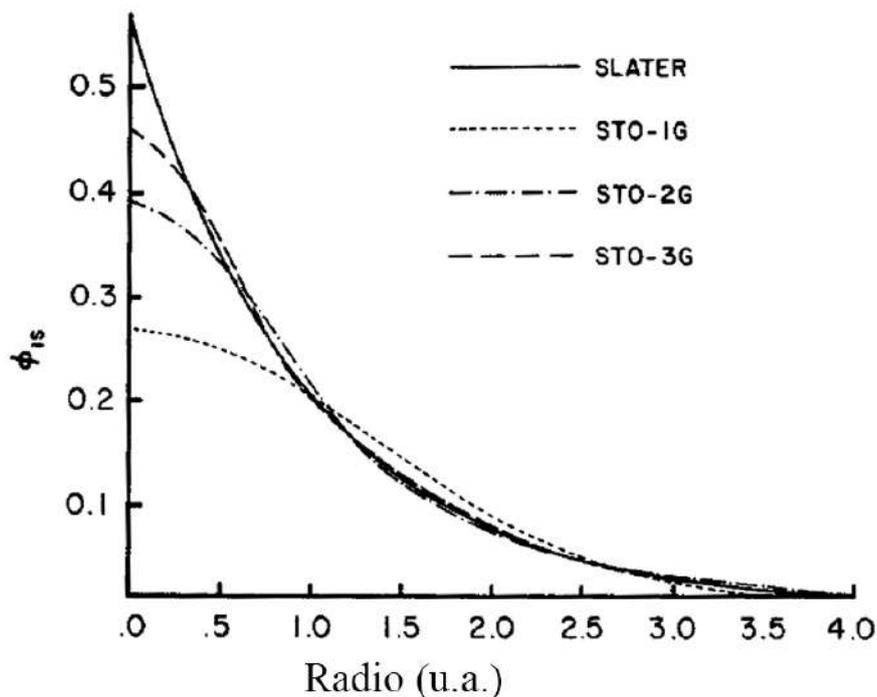


Figura 3.2: Comparación de la calidad del ajuste de mínimos cuadrados de una función de Slater $1s$ ($\zeta = 1.0$) obtenida a nivel de STO-1G, STO-2G y STO-3G. [4]

3.4. Métodos de Correlación Electrónica

Los electrones que se encuentran en un átomo o en una molécula se repelen entre sí debido a las fuerza de Coulomb y por estar sujetos al principio de exclusión de Pauli. Recordemos que el método de HF no toma en cuenta la interacción instantánea entre los electrones, es decir, no incluye parte de la correlación electrónica.

En la teoría HF la repulsión para electrones con el mismo spin debido al principio exclusión de Pauli se incluye explícitamente al considerar una función antisimétrica (determinante de Slater) como ansatz inicial. Pero la repulsión debido a la fuerza de Coulomb es aproximada, debido a que el método de HF es una teoría de campo medio en el que se substituyen los N -

1 electrones que interactúan con un electrón por un potencial promedio (potencial HF) que interactúa con éste; esto implica que la energía HF es una cota superior de la energía exacta, por lo que la energía de correlación es siempre negativa.

Es evidente entonces la necesidad de incluir las correlaciones espaciales instantáneas entre electrones para obtener una descripción más detallada acerca de de las estructuras electrónicas moleculares y atómicas.

Es posible definir de manera cuantitativa la energía de correlación electrónica como la diferencia entre la energía exacta no relativista (E^{ex}) y la energía Hartree-Fock (E^{HF}). Es decir,

$$E_{corr} = E^{ex} - E^{HF}$$

Para obtener la energía de correlación, se deben considerar métodos de estructura electrónica que van mas allá de la aproximación HF, como: [6]

1. Expandiendo la función de onda con muchos otros determinantes de Slater, con lo que se mejora, en la medida que extendamos ese conjunto, la descripción de la interacción interelectrónica. Estos son los métodos de Interacción de Configuraciones y Perturbativos de muchos cuerpos.
2. Empleando funciones que incluyan de alguna forma la distancia interelectrónica. Métodos del factor de correlación, porque introducen un factor dependiente de la distancia interelectrónica.
3. Teorías del funcional densidad con potenciales de correlación.

3.4.1. Tipos de Correlación Electrónica

La correlación electrónica se puede clasificar en dos categorías:

a) Correlación estática

Esta surge cuando se consideran excitaciones de electrones en orbitales ocupados hacia los orbitales virtuales de valencia. La correlación estática (o no-dinámica) debe ser incluida en la

función de onda de referencia en casos en donde se tenga degeneración o cuasi-degeneración de los primeros orbitales virtuales con los ocupados más altos en energía. El incluir la correlación estática resulta crucial cuando se estudian procesos de formación o ruptura de enlaces químicos.

b) **Correlación dinámica**

Es la que surge cuando se consideran excitaciones de electrones en orbitales ocupados hacia orbitales virtuales no de valencia.

3.4.2. **Funciones de Estados Configuracionales**

En un átomo o moléculas hay un número infinito numerable de orbitales disponibles, la ocupación electrónica de ellos en forma particular da lugar a cierta configuración.

Como vimos, en la práctica, las ecuaciones de HF se resuelven introduciendo una base finita. En general, si elegimos una base de m orbitales espaciales se construyen $2m$ spin-orbitales diferentes. Si se ordenan los spin-orbitales χ_i , de acuerdo a su energía, ocupando los N estados más bajos de energía, se obtiene la energía HF para el estado base $|\Phi_0\rangle$ (sólo trataremos el caso de capa cerrada):

$$|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N|. \quad (3.97)$$

Sin embargo, restan $2m-N$ spin-orbitales que no se usaron en la aproximación HF para minimizar o disminuir la repulsión interelectrónica proveniente de los $N(N-1)/2$ pares de electrones. Por lo que es necesario encontrar la forma de incluir las configuraciones que surgen cuando se ocupan estos orbitales virtuales para obtener una función de onda electrónica total de mejor calidad. El introducir estas nuevas configuraciones excitadas en la función de onda electrónica hace disminuir el valor de expectación del Hamiltoniano electrónico, debido a que la distancia promedio entre pares de electrones es mas grande que la que se consigue usando funciones de onda HF con un solo determinante.

Usando una función de onda con $|\Phi_0\rangle$ como referencia, entonces es posible clasificar a los

otros determinantes de acuerdo a cuántos electrones se han excitado a orbitales virtuales. Un determinante monoexcitado corresponde al caso en donde solamente un spin-orbital χ_a se ha desocupado y se excita a un spin-orbital virtual χ_p ,

$$|\Phi_a^p\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_p \chi_b \cdots \chi_N| = a_p^+ a_a |\Phi_0\rangle \quad (3.98)$$

donde a_p^+ y a_a son los operadores de creación y aniquilación de electrones en los spin-orbitales χ_p y χ_a respectivamente.

De igual manera, podemos formar determinantes múltiplemente excitados. Sin embargo, cabe notar que una función de onda en general p -excitada no es necesariamente una función propia de spin, i.e, no proporciona números cuánticos apropiados para los operadores \hat{S}^2 y \hat{S}_z correspondientes a los de la función de onda de referencia original HF. Sin embargo, es posible construir eigenfunciones de estos operadores de spin como combinaciones lineales de los determinantes. A estas combinaciones lineales se denominan *funciones de estado configuracionales* (CSF). Las CSF excitadas pueden ser usadas para aproximar las funciones de onda de estados excitados o pueden ser usadas en una combinación lineal con ψ_0 para mejorar la función del estado base.

3.4.3. Interacción de Configuraciones (CI)

Para recuperar parte de la correlación electrónica que no se considera en el método de Hartre-Fock, en el cual escribimos la función de onda como un solo determinante de Slater, se usa el método de *Interacción de Configuraciones* (CI).

En general se necesita un número infinito de determinantes de Slater para poder expresar la función de onda exacta del sistema. El método de interacción de configuraciones (CI) se basa en la combinación lineal de determinantes de Slater con sus respectivos coeficientes variables. Estos determinantes se pueden interpretar como las posibles configuraciones electrónicas y excitaciones que puede presentar un sistema.

Si se considera la función de onda que proviene de la combinación lineal de todas las posibles configuraciones electrónicas, se habla del método de interacción de configuraciones completo

(en inglés *full-CI*), de esta manera se tiene:

$$|\Psi_0^{Full-CI}\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_a \sum_p C_a^p |\Phi_a^p\rangle + \sum_{a<b} \sum_{p<q} C_{ab}^{pq} |\Phi_{ab}^{pq}\rangle + \sum_{a<b<c} \sum_{p<q<r} C_{abc}^{pqr} |\Phi_{abc}^{pqr}\rangle + \dots \quad (3.99)$$

o

$$|\Psi_0^{Full-CI}\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + C_s |S\rangle + C_d |D\rangle + C_t |T\rangle + \dots \quad (3.100)$$

donde el primer término de la ecuación (3.99) representa el estado basal, el segundo las excitaciones simples de un electrón del orbital a al p , el tercero las excitaciones dobles y así sucesivamente hasta N-excitaciones.

Dada la función de prueba (3.99), sus energías correspondientes se pueden encontrar usando el método lineal variacional. Entonces, si hacemos una representación matricial del Hamiltoniano electrónico en la base de funciones con N electrones, la matriz resultante se deberá diagonalizar para obtener los eigenvalores correspondientes. Para el caso donde todas las posibles excitaciones (hasta determinantes N-excitados) son consideradas, el método es referido como *full CI (FCI)*. El eigenvalor más bajo será una cota superior para la energía del estado del sistema, mientras que los eigenvalores más altos serán cotas superiores para los estados excitados del sistema. Por tanto, la matriz *full CI* es:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & 0 & \langle \Phi_0 | H | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ & \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \langle S | H | T \rangle & 0 & \dots \\ & & \langle D | H | D \rangle & \langle D | H | T \rangle & \langle D | H | Q \rangle & \dots \\ & & & \langle T | H | T \rangle & \langle T | H | Q \rangle & \dots \\ & & & & \langle Q | H | Q \rangle & \dots \\ & & & & & \langle Q | H | Q \rangle & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.101)$$

Esta estructura matricial toma en consideración los siguientes aspectos:

1. El teorema de Brillouin para orbitales HF dice que: determinantes monoexcitados no

interaccionan directamente con un determinante de referencia Hartree-Fock, i.e., el acoplamiento entre el estado base y las monoexcitaciones HF es nulo. Esto es,

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_a^p \rangle = 0. \quad (3.102)$$

2. No existe acoplamiento entre el estado base y las excitaciones triples y cuádruples,

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_{abc}^{pqr} \rangle = 0 \quad (3.103)$$

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_{abcd}^{pqrs} \rangle = 0 \quad (3.104)$$

3. Todos los elementos matriciales requeridos se encuentran con configuraciones adaptadas por espín (CSF).

Como es de esperarse físicamente, la contribución a la energía debido a excitaciones triples es mucho menor que de las excitaciones simples o dobles; la consecuencia matemática de este hecho es que los coeficientes variacionales de excitaciones de mayor grado son mucho menores que aquellos para las excitaciones de menor grado. La diferencia entre las energías que se obtienen de un cálculo HF-SCF y uno *full CI* usando el mismo conjunto base se conoce como energía de correlación del conjunto base; esto es válido para todos los estados electrónicos.

Para moléculas, aún con un conjunto base mínimo, el *full CI* es un procedimiento impráctico desde el punto de vista computacional. Con una base de tamaño moderado para un electrón, existen tantas posibles configuraciones adaptadas por espín que la matriz de FCI crece rápidamente. Para obtener un medio viable (computacionalmente hablando), uno debe truncar la matriz de *full CI*, o equivalentemente, restringir el desarrollo para la función de onda hasta cierto grado de excitación, hasta simples (CIS), dobles (CISD) o hasta cuádruples excitaciones (CISDTQ).

Ya que el full CI es formalmente una teoría exacta, es consistente en talla. Esto es, la energía de correlación de un sistema con muchas partículas se vuelve proporcional al número N de partículas. Desafortunadamente, los métodos CI truncados como CID, CISD, CISDT, CISDTQ, no poseen esta propiedad.

3.5. Método de campo autoconsistente multiconfiguraciona- l (MCSCF)

El ansatz de la función de onda del MCSCF se escribe como :

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\Phi_I\rangle \quad (3.105)$$

El método MCSF consiste en minimizar el valor esperado del Hamiltoniano por medio de un proceso bivariacional de la función de onda MCSF, que optimiza tanto los coeficientes de IC como los orbitales moleculares usados para construir los determinantes.

$$\delta C_I \delta_{\{\Psi_i\}} \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle = 0 \quad (3.106)$$

donde $|\Phi_I\rangle$ representan los determinantes tomados para construir la función de onda MCSCF.

En la práctica la optimización simultánea de los coeficientes CI y los OMs es un problema no lineal y muy complejo computacionalmente ya que existen acoplamientos entre ambos subespacios de optimización. Lo que se hace es una selección del espacio de configuraciones a incluir en el proceso de optimización. Si bien en un principio esta selección se hacía en base a intuición física, que imponía restricciones, actualmente el procedimiento MCSCF está en desuso y lo que se hace es usar criterios energéticos para dividir el espacio de orbitales activos y no activos, lo que da lugar al método CASSCF que describiremos a continuación.

3.5.1. Método de espacio activo completo en un campo autoconsistente (CASSCF)

El método CASSCF es caso particular de MCSCF, el método CASSCF es probablemente el método MCSCF más utilizado hoy en día. En el método CASSCF los orbitales se clasifican en tres tipos, dependiendo del papel que juegan en la construcción de la función de onda multielectrónica: *orbitales inactivos*, *activos*, y *virtuales* [7].

Los orbitales inactivos y activos están ocupados en la función de onda, mientras que los orbitales virtuales constituyen el resto del espacio orbital y están siempre vacíos, fijado por el

conjunto de base monoeléctronica utilizada para construir los orbitales moleculares. En todas las configuraciones que se usan en la función CASSCF, los orbitales inactivos están doblemente ocupados. Los electrones que ocupan los orbitales activos son denominados electrones activos. El numero de ocupación de los orbitales en el espacio activo será un numero no entero entre 0 y 2.

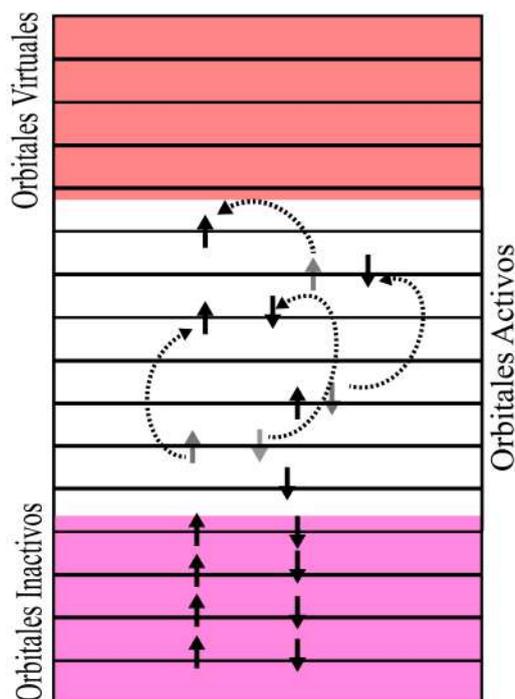


Figura 3.3: Orbitales del espacio activo completo. [8]

Por lo tanto la función de onda CASSCF se forma mediante una combinación lineal de todas las configuraciones posibles que se pueden construir entre los orbitales activos y electrones activos, consistentes con la simetría espacial y de espín requerida. Es decir, en el espacio configuracional subtendido por los orbitales activos, la función CASSCF es completa (*full*). Los orbitales inactivos (doblemente ocupados) no se optimizan en el proceso variacional y son aquellos producidos por el método HF.

3.5.2. Procedimiento del método CASSCF

partiendo del determinante HF $|\Phi_0\rangle$ se generan todas las configuraciones posibles desde las monoexcitaciones hasta las n-excitaciones en donde n es el número de electrones activos y m

es el número de orbitales activos (ver [9]).

$$|\Psi_{CASSCF}\rangle(n, m) = \sum_{I \in S}^{n\text{-excitaciones}} C_I |\Phi_I\rangle \{\psi_i \in S\} \quad (3.107)$$

S es el espacio activo i.e. el espacio generado por todas las configuraciones de determinantes con n electrones y m orbitales. Se realiza una doble variación para obtener los coeficientes de la interacción de configuraciones de determinantes con n electrones y m orbitales. Se realiza una doble variación para obtener los coeficientes de la interacción de configuraciones y los orbitales que minimizan la energía de manera simultanea

$$\delta C_I \delta_{\psi_i} \langle \Psi_{CASSCF} | \hat{H} | \Psi_{CASSCF} \rangle = 0 \quad (3.108)$$

3.5.3. Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger

Un procedimiento para encontrar la energía de correlación, que no es variacional pero es consistente con el tamaño, es la teoría de perturbaciones independiente del tiempo. Esta teoría fue presentada por Erwin Schrödinger en un artículo de 1926, poco después de que presentara sus teorías sobre la mecánica ondulatoria. En este artículo, Schrödinger se refirió al trabajo anterior de Lord Rayleigh, quien investigó las vibraciones armónicas de una cuerda perturbada, por esta razón esta teoría se le conoce como *teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrodinger*.

En este enfoque el Hamiltoniano total del sistema es

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} = \begin{cases} \hat{H}_0, & \lambda = 0 \\ \hat{H}_0 + \hat{V}, & \lambda = 1 \end{cases} \quad (3.109)$$

donde \hat{H}_0 es un Hamiltoniano no perturbado, el cual tiene eigenfunciones y eigenvalores conocidos, se le aplica una perturbación \hat{V} y λ es un parámetro adimensional que indica la intensidad de la perturbación. El problema físico que nos interesa resolver corresponde a $\lambda = 1$.

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}) |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (3.110)$$

La ecuación de Schrödinger no perturbada es

$$\hat{H}_0 |\Phi_n\rangle = E_n^0 |\Phi_n\rangle. \quad (3.111)$$

La función de onda y la energía para cada estado pueden ser desarrolladas en una serie de potencias del parámetro λ

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m |\Psi_n^{(m)}\rangle = |\Phi_n\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_n^{(3)}\rangle + \dots \quad (3.112)$$

$$E_n = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m E_n^{(m)} = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (3.113)$$

Supongamos que el espacio generado por todos los estados a orden cero $|\Phi_n\rangle$ es completo y desarrollamos la función de onda de orden i como:

$$|\Psi_n^{(i)}\rangle = \sum_{m \neq n} C_m^{(i)} |\Phi_m^{(i)}\rangle \quad (3.114)$$

Sustituyendo (3.113) y (3.112) en (3.110) tenemos que

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}) [|\Phi_n\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_n^{(3)}\rangle + \dots] \\ &= (E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots) [|\Phi_n\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_n^{(3)}\rangle + \dots] \end{aligned} \quad (3.115)$$

es posible identificar en cada lado de la ecuación anterior los coeficientes de cada potencia de λ . A orden cero recuperamos la ecuación no perturbada (3.111).

Sin embargo, a primer orden tenemos

$$\hat{H}_0 |\Psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V} |\Phi_n\rangle = E_n^0 |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle \quad (3.116)$$

Ahora bien, multiplicando la Ec.(3.116) $\langle \Phi_n |$ y dado que la corrección $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ es ortogonal a $|\Phi_n\rangle$ obtenemos

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_n \rangle \quad (3.117)$$

Es decir, la corrección a primer orden a la energía corresponde al valor esperado del operador de perturbación actuando sobre el estado no perturbado $|\Phi_n\rangle$.

Más aún, si multiplicamos a la Ec.(3.116) por $\langle\Phi_n|$ y simplificamos, obtenemos los coeficientes de desarrollo C_m^1

$$C_m^1 = \frac{\langle\Phi_m|\hat{V}|\Phi_n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \quad (3.118)$$

Esto nos permite escribir la función de onda total a primer orden como

$$|\Psi_n\rangle^1 = |\Phi_n\rangle + |\Psi_n^{(1)}\rangle = |\Phi_n\rangle + \frac{\langle\Phi_m|\hat{V}|\Phi_n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} |\Phi_m\rangle \quad (3.119)$$

Si el estado base es el determinante HF de capa cerrada, por el teorema de Brillouin y dado que el estado base no se acopla con tri-excitaciones y excitaciones superiores, $|\Phi_m\rangle$ se restringe a las di-excitaciones que se pueden formar con Ψ_0 . Así la función de onda a primer orden toma la forma

$$|\Psi_n\rangle^1 = |\Phi_n\rangle + |\Psi_n^{(1)}\rangle = |\Phi_n\rangle + \sum_{m-dicx} \frac{\langle\Phi_m|\hat{V}|\Phi_n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} |\Phi_m\rangle \quad (3.120)$$

mientras que la corrección de segundo orden a la energía está dada por

$$E_0^{(2)} = \sum_{m-dicx} \frac{\langle\Phi_0|\hat{V}|\Phi_m\rangle \langle\Phi_m|\hat{V}|\Phi_0\rangle}{E_0^0 - E_m^0} \quad (3.121)$$

Usando las reglas de Slater podemos escribir $E_0^{(2)}$ en términos de las integrales moleculares

$$E_0^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{\langle ab||rs\rangle \langle rs||ab\rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (3.122)$$

La corrección de segundo orden a la energía es negativa; la correlación electrónica estabiliza la energía. La teoría de perturbaciones no es variacional, por lo tanto la energía resultante no es necesariamente una cota superior de la energía del estado base exacta.

3.5.4. Teoría Møller-Plesset (MP)

La teoría de Møller-Plesset (MP) surge como un caso particular de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schödinger (RS), cuando se utiliza la partición Møller-Plesset.

En física atómica el Hamiltoniano no perturbado \hat{H}_0 , a veces, se toma como la suma de Hamiltonianos mono-electrónicos

$$\hat{H}_0 = \sum_i^N h_i = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i} \right) \quad (3.123)$$

Sin embargo, en física molecular \hat{H}_0 generalmente es el Hamiltoniano Hartree-Fock (suma de los operadores de Fock de un electrón para un sistema de N electrones):

$$\hat{H}_0 = \sum_i^N \hat{F}(\mathbf{r}_i) = \sum_i^N \hat{h}_i + \hat{v}^{HF}(\mathbf{r}_i) \quad (3.124)$$

La partición de Møller-Plesset del Hamiltoniano total (electrónico)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (3.125)$$

usa \hat{H}_0 como el Hamiltoniano HF (3.124). La perturbación es entonces la diferencia del operador bielectrónico con el potencial promedio HF.

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \hat{v}^{HF}(\mathbf{r}_i) \quad (3.126)$$

La ventaja de esta elección es que las correcciones a la energía y a la función de onda surgen directamente de los efectos de correlación.

3.5.5. CASPT2

El método CASPT2 consiste en utilizar MP2 tomando como referencia la función de onda CASSCF(n,m):

$$|\Psi_{CASSCF}\rangle(n, m) = \sum_{I \in S}^{n\text{-excitaciones}} C_I |\Phi_I\rangle \{ \psi_i \in S \} \quad (3.127)$$

para generar la corrección de segundo orden a la energía de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
E_0^{CASPT2} &= \sum_m \frac{\langle \Phi_{CAS} | \hat{V} | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_{CAS} \rangle}{E_0^{CAS} - E_m} \\
&= \sum_m \sum_{I \in \mathcal{S}} \sum_{J \in \mathcal{S}} C_I^* C_J \frac{\langle \Phi_I | \hat{V} | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_J \rangle}{E_0^{CAS} - E_m}
\end{aligned} \tag{3.128}$$

con

$$\langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ} \tag{3.129}$$

donde la perturbación está dada por la Ec.(3.126).

3.6. Averaged Coupled-Pair Functional (ACPF)

La función de onda *full-CI* (FCI) crece muy rápidamente con el tamaño del sistema ya que es necesario incluir hasta las N-excitaciones; esto convierte al método FCI en una técnica impráctica para sistemas con mas de 20 electrones. Por lo anterior para el estudio sistemático de moléculas se utilizan métodos aproximados como MP2 o métodos variacionales de Interacción de Configuraciones truncados (SDCI, SDQCI, SDTQCI, etc.).

Un problema importante que surge al utilizar métodos de IC truncados es el conocido error de consistencia de talla.

$$\Psi_{SDCI} = C_0 \psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \psi_i^a + \sum_{i < j, a < b} C_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \tag{3.130}$$

El truncamiento del desarrollo *full CI* reduce el costo computacional. Sin embargo, el truncamiento hace que SDCI, SDQCI, SDTQCI o cualquier método de IC truncado carezca de la consistencia de talla. Esta propiedad es muy importante y se refiere a que la energía de correlación de un sistema debe ser proporcional al número N de electrones independientemente de la geometría molecular. El problema de consistencia de talla se hace evidente cuando se aplican métodos de IC truncados en geometrías que corresponden a la disociación del sistema en todos sus componentes atómicos o moleculares. Esto quiere decir que la energía total del sistema disociado debe corresponder a la suma de las energías totales que incluyen a la energía de correlación de cada uno de sus componentes.

La ausencia de excitaciones de orden superior (triples, cuádruples, etc.) en la función de onda SDCI conduce al error de consistencia de talla. Este error crece con el número de electrones del sistema. Por lo tanto, el método SDCI necesita correcciones de consistencia de talla para tratar con precisión a las moléculas.

A *posteriori* tenemos correcciones que rectifican el error de consistencia de talla al aproximar a todas las N-excitaciones no incluidas. Estas correcciones se realizan después de la determinación variacional de la función de onda IC truncada y suelen requerir sólo algunos parámetros (por ejemplo, la energía y la función de onda SDCI). Langhoff y Davidson [10] propusieron una de las primeras correcciones de este tipo, la cual consiste en agregar un término que hace que un cálculo SDCI sea tan preciso como un cálculo SDTQCI. El refinamiento teórico ha llevado a una serie de correcciones de este tipo (Tabla 3.1). La Energía final es: $E_{final} = E_{SDCI} + E_{corrección}$.

Tipo	$E_{corrección}$
Davidson	$E_{corr}(1 - c_0^2)$
Renormalized Davidson	$\frac{E_{corr}(1-c_0^2)}{c_0^2}$
Davidson-Silver	$E_{corr} \left(\frac{1-c_0^2}{2c_0^2-1} \right)$
Pople	$E_{corr} \left[\frac{\sqrt{N^2+2N \tan(\cos^{-1} c_0)}-N}{2(\sec(\cos^{-1} c_0)-1)} - 1 \right]$
Meissner	$\frac{E_{corr}(1-c_0^2)}{c_0^2} \left(\frac{(n_e-3)(n_e-2)}{n_e(n_e-1)} \right)$

Tabla 3.1: Correcciones *a posteriori* al error de extensividad de tamaño. E_{corr} es la energía de correlación de un cálculo SDCI, $E_{corr} = E_{ref} - E_{SDCI}$. c_0^2 es el cuadrado del coeficiente de la función de onda de referencia en la función de onda SDCI y n_e es el número de electrones. [11]

También existen correcciones de consistencia de talla *a priori*; éstas consisten en una estimación alternativa de las N-excitaciones no incluidas. A diferencia de las correcciones *a posteriori*, las correcciones *a priori* se incluyen durante la determinación variacional de la función de onda IC truncada, una de estas correcciones es la que se hace a través de la funcional promedio acoplado por pares (*Averaged Coupled-Pair Functional* (ACPF)) [12].

Reescribimos la función de onda SDCI como:

$$\Psi_{SDCI} = \psi_0 + \psi_S + \psi_D \quad (3.131)$$

donde ψ_0 es la función de onda de referencia multiconfiguracional (CASSCF), ψ_S contiene todas las excitaciones simples y ψ_D contiene todas las excitaciones dobles sobre todos los determinantes o CSFs contenidas en ψ_0 . La ACPF es una funcional de energía modificada que produce una energía consistente de talla. ACPF reduce el traslape de las excitaciones simples y dobles $\langle \psi_S | \psi_S \rangle$ y $\langle \psi_D | \psi_D \rangle$ utilizados en la normalización de la función de onda a través de factores *ad-hoc*, g_s y g_d . En un cálculo *full-CI* estos valores parcialmente se anularían por la inclusión de excitaciones de orden superior. ACPF multiplica estos términos por los valores \mathbf{g} , \mathbf{g}_S y \mathbf{g}_D , tal que $\mathbf{g}_S, \mathbf{g}_D \leq 1$. La funcional ACPF es

$$E_{ACPF} = \frac{\langle \psi_0 + \psi_S + \psi_D | H - E_{ref} | \psi_0 + \psi_S + \psi_D \rangle}{1 + \mathbf{g}_S \langle \psi_S | \psi_S \rangle + \mathbf{g}_D \langle \psi_D | \psi_D \rangle} \quad (3.132)$$

donde E_{ref} es la energía de la función de onda de referencia, ψ_0 .

Obtenemos la energía de correlación minimizando variacionalmente la funcional ACPF. Para el caso $\mathbf{g}_S = 1$ y $\mathbf{g}_D = 1$ se recupera la energía de la funcional SDCI normal. ACPF define $\mathbf{g}_S, \mathbf{g}_D = 2/N_{elec}$, que proporciona la corrección exacta para un sistema de pares de electrones correlacionados que no interactúan en el límite de disociación del sistema. Se ha demostrado que el método ACPF produce superficies de energía potencial súmamente precisas y paralelas a las que se obtienen con el método FCI en problemas que se consideran *benchmark*.

3.7. Pseudopotenciales atómicos

Realizar cálculos cuánticos en sistemas con elementos pesados es una tarea computacionalmente gigantesco, el gran número de electrones que poseen estos elementos vuelven muy pesados cálculos que incluyan todos sus electrones (AE). Además efectos relativistas toman una particular importancia en estos sistemas, que como es conocido, dichos efectos aumentan conforme aumenta la carga nuclear (aproximadamente como la segunda potencia de la carga nuclear), por lo que se vuelven muy importantes en la química de elementos pesados. Una de

las formas más exitosas para tratar estos problemas son los potenciales efectivos de carozo (*Effective Core Potential*) (ECP).

La idea detrás de los ECP es tratar a los electrones del carozo (electrones interiores de un átomo) como una distribución de carga que provee un potencial repulsivo efectivo que afecta el movimiento de los electrones de valencia, de manera que sólo se trata a los electrones de valencia de manera explícita en cálculos mecánico cuántico, incorporando contribuciones relativistas de forma implícita al ajustar los parámetros del potencial a datos obtenidos de un Hamiltoniano relativista AE. Existen dos principales métodos para la construcción de potenciales efectivos de carozo, los potenciales modelo (PM), los cuales tratan de modelar el potencial AE (HF) lo mas preciso posible y por tanto producir orbitales de valencia con una correcta estructura nodal, y los pseudopotenciales (PP), los cuales a partir de una transformación formal, de los orbitales de valencia a orbitales de pseudo-valencia con una estructura radial nodal simplificada, lo que permite el uso de conjuntos base más pequeños.

3.7.1. Potenciales Efectivos de Carozo (ECP)

Comenzamos con la aproximación HF la cual nos brinda los orbitales atómicos ϕ_i y sus correspondientes energías orbitales ϵ_i como soluciones del sistema de ecuaciones:

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad i = 1, 2, \dots, n/2 \quad (3.133)$$

donde n es el numero total de electrones y F es el operador de Fock.

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \frac{Z}{r_i} + \sum_i^{n/2} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (3.134)$$

Los operadores \hat{J}_i y \hat{K}_i son

$$\hat{J}_j\phi_i(1) = \int \phi_j^*(2)\phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) dv_2 \quad (3.135)$$

$$\hat{K}_j\phi_i(1) = \int \phi_j^*(2)\phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) dv_2 \quad (3.136)$$

Ahora bien, si dividimos el conjunto de orbitales atómicos en activos n_a y fijos n_f tal que $n = n_a + n_f$ y reescribimos al operador de Fock como sigue

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \sum_i^{n_a} \nabla_i^2 - \sum_i^{n_a} \frac{Z}{r_i} + \sum_i^{n_a} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) + \hat{W}_{ps} + \hat{V}_{ad} \quad (3.137)$$

donde la suma sobre i actúa sólo sobre los electrones activos n_a y el operador efectivo \hat{W}_{ps} representa la interacción entre los electrones activos y los fijos. El operador suplementario \hat{V}_{ad} se define para facilitar la definición de \hat{W}_{ps} , este operador suplementario será definido explícitamente más adelante. La ecuación (3.137) es el punto de partida en común para todos los métodos de potenciales efectivos de carozo.

En este método, [13] \hat{W}_{ps} se fija directamente para reproducir los operadores de Coulomb \hat{J}_j y de intercambio \hat{K}_j correspondientes a los electrones fijos. Si introducimos un conjunto de orbitales γ_p , entonces, \hat{W}_{ps} se define como:

$$\hat{W}_{ps} = \hat{O} \left[\sum_j^{n_f} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) - \hat{W}_{ad} \right] \hat{O} \quad (3.138)$$

donde:

$$\hat{O} = \sum_{pq} |\gamma_p\rangle (S_{pq})^{-1} \langle \gamma_q| \quad (3.139)$$

es un operador de proyección en un conjunto completo de orbitales γ_p y S_{pq} es la matriz de traslape:

$$S_{pq} = \langle \gamma_p | \gamma_q \rangle \quad (3.140)$$

que, en general, no es necesariamente la matriz de identidad.

Si se resuelve (3.133) sólo para electrones activos n_a , se debe entonces agregar un operador espectral de los orbitales atómicos fijos ϕ_i a la expresión del operador de Fock:

$$\hat{P} = - \sum_i^{n_f} 2 |\gamma_i\rangle \epsilon_i \langle \gamma_i| \quad (3.141)$$

para prevenir un colapso en los orbitales de los electrones activos al espacio de los orbitales fijos. Debido a que es imposible usar un conjunto base completo en cálculos prácticos, el potencial

V_{ad} se escoge de forma tal que minimice el error debido al uso de un conjunto base finito γ_p . En varios métodos, el apantallamiento parcial de la carga nuclear por los electrones del carozo es tomando en cuenta si definimos:

$$\hat{V}_{ad} = - \sum_i^{n_f} \frac{Z_f}{r_i}, \quad (3.142)$$

donde Z_f es la carga nuclear disminuida por los electrones fijos n_f .

El potencial de apallantamiento

$$\hat{W}_{sc} = - \sum_{i=1}^{n_f} \frac{Z_f}{r_i} + \sum_{j=1}^{n_f} 2J_j \quad (3.143)$$

es simétricamente esférico y exponencialmente decreciente.

\hat{W}_{sc} se ajusta analíticamente con un número no muy grande de términos. El operador de proyección \hat{O} sólo es usado para la parte de intercambio por lo que el potencial efectivo es:

$$\hat{W}_{ps} = \hat{W}_{sc} + \hat{O} \left(\sum_j^{n_f} -\hat{K}_j \right) \hat{O}. \quad (3.144)$$

Entonces la ecuación (3.137) para el pseudo-operador de Fock es:

$$\hat{F}^{ps} = -\frac{1}{2} \sum_i^{n_a} \nabla_i^2 - \sum_i^{n_a} \frac{Z}{r_i} + \sum_i^{n_a} \left(2\hat{J}_i - \hat{K}_i \right) + \hat{W}_{ps} + \hat{P}. \quad (3.145)$$

Gracias a lo anterior el error de truncamiento debido a la incompletez del conjunto base usado en la definición de \hat{O} es reducido considerablemente. En la figura (2.4) se muestra esquemáticamente el espectro producido por el pseudo-operador \hat{F}^{ps} y cómo sus eigenvalores se relacionan con aquellos del operador real de Fock para todos los electrones del átomo.

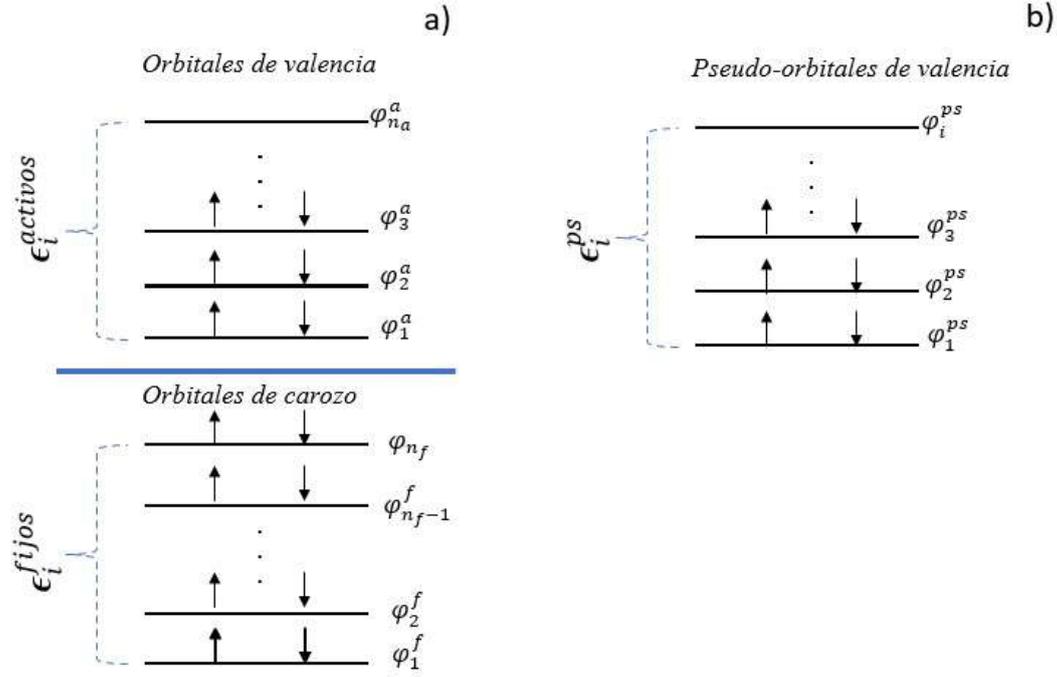


Figura 3.4: a) Espectro del Hamiltoniano atómico de referencia, b) Espectro del Hamiltoniano pseudoatómico. Notemos la ausencia de los estados del carozo más bajos en el segundo caso.

j

3.7.2. Potenciales consistentes en forma y energía

En los métodos de construcción de pseudo-potenciales \hat{W}_{ps} esta definido extrínsecamente por condiciones que se le imponen a la solución de (3.137), los cuales son los verdaderos orbitales atómicos (OA) y sus eigenvalores correspondientes. En las versiones de consistencia en forma ([14],[15],[16]), las condiciones son:

$$\hat{F}^{ps} \phi_i^{ps} = \epsilon_i^{ps} \phi_i^{ps} \quad (3.146)$$

donde ϵ_i es la energía orbital del orbital de valencia real correspondiente ϕ_i y ϕ_{ps} es llamado el pseudo-orbital de valencia que se ajusta a ϕ_i en la región de valencia. La distancia entre el pseudo-orbital ϕ_i^{ps} y los orbitales de valencia reales es minimizada en el sentido funcional, esto es,

$$\min \left[\sum_i^{n_a} \int |\phi_i^{ps}(\mathbf{r}) - \phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \right] \quad (3.147)$$

La especificación del pseudo-orbital de valencia es suficiente para fijar completamente la forma de \hat{W}_{ps} . En la versión de consistencia energética, no hay condición alguna que se le imponga a las soluciones de la ecuación (3.146), sin embargo para determinar el pseudo-operador la ecuación (3.146) se resuelve no sólo para el estado base del átomo en cuestión, sino también para una selección de estados excitados del átomo. De esta manera los parámetros que determinan \hat{W}_{ps} se optimizan para que éste reproduzca las diferencias energéticas entre los estados base y excitados.

En la práctica los pseudo-orbitales de valencia correspondientes (soluciones a la ecuación (3.146)) no tienen nodos y son muy similares a los orbitales que se obtienen en la versión de forma-consistente. Esto se debe a la elección específica de la forma analítica del operador \hat{W}_{ps} . Los pseudopotenciales consistentes en energía han sustituido completamente a los pseudopotenciales forma consistentes porque los primeros producen resultados en mucho mejor acuerdo con datos experimentales, tanto en problemas espectroscópicos, como en problemas de termoquímica y de reactividad.

El presente trabajo hará uso de pseudo-potenciales consistentes en energía para los átomos de oro y cloro. Evidentemente, existe una gran ventaja en usar este tipo de potenciales efectivos del carozo cuando se trata de estados moleculares excitados.

Finalmente, es importante mencionar que el método ECP también permite introducir de forma directa los efectos relativistas escalares tales como términos masa-velocidad ($\propto p^4$) y de Darwin ($\propto \nabla^2 V(r=0)$), ya que para átomos pesados ($Z > 20$) se pueden tomar en cuenta junto con el operador de Fock no relativista para producir un pseudo-operador de Dirac-Fock escalar relativista.

3.7.3. Representación semi-local de pseudopotenciales relativistas

En la práctica y para determinar los parámetros necesarios, los pseudopotenciales atómicos relativistas se representan en una base de funciones gaussianas como:

$$\hat{W}^{ps}(\mathbf{r}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \omega_l^{ps}(r_i) \hat{P}_l(\theta_i, \phi_i) \quad (3.148)$$

donde:

$$\hat{P} = \sum_{m=-l}^l |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m| \quad (3.149)$$

y:

$$\omega_l^{ps}(r) = \sum_{k=1}^{n_l} C_k r^{N_k} e^{-\alpha_k r^2} \quad (3.150)$$

donde \hat{P}_l es el proyector l -ésimo sobre los armónicos esféricos. En las siguientes tablas mostramos los parámetros de la ecuación (3.150) para los átomos del oro y cloro:

$(8s, 6p, 5d) \rightarrow [7s, 3p, 4d]$						
s	Au	30.1965370, 9.7259730, 5.0804060, 1.7226570, 0.7264590, 0.0903540, 0.0221060, 0.0064150				
c	1.2	0.0047330	-0.3543820			
c	3.3	1.0000000				
c	4.4	1.0000000				
c	5.5	1.0000000				
c	6.6	1.0000000				
c	7.7	1.0000000				
c	8.8	1.0000000				
p	Au	13.8382190, 5.1957870, 1.7980450, 0.6661050, 0.1543360, 0.0340000				
c	1.4	0.0361790	-0.3283030	0.6653880	0.5526660	
c	5.5	1.0000000				
c	6.6	1.0000000				
d	Au	6.3370010, 1.4806970, 0.5283820, 0.1711170, 0.0455120				
c	1.2	-0.0441030	0.4621150			
c	3.3	1.0000000				
c	4.4	1.0000000				
c	5.5	1.0000000				

Tabla 3.2: Base de valencia para el átomo de oro con 19 electrones activos. [17].

l	N_k	C_k	α_k
Au(Ncore=60)			
0	2	426.709840000	13.205100000
-	2	35.938824000	6.602550000
1	2	261.161023000	10.452020000
-	2	26.626284000	5.226010000
2	2	124.756831000	7.851100000
-	2	15.772260000	3.925550000
3	2	30.568475000	4.789800000
-	2	5.183774000	2.394910000

Tabla 3.3: Pseudopotencial relativista para Au con 19 electrones activos[17].

$(4s, 5p) \rightarrow [2s, 3p]$						
s	Cl	14.0730760, 2.3315650, 0.5071000, 0.1824330				
c	1.3	0.0203450	-0.2892230	0.6303670		
c	4,4	1.0000000				
p	Cl	3.3531290, 0.7856860, 0.2674540, 0.0782750, 0.0154770				
c	1.3	-0.0415520	0.3997480	0.6653880	0.5918290	
c	4.4	1.0000000				
c	5.5	1.0000000				
d	cl	3.6204561	1.4775717	0.60302300	0.24610430	0.09844170
c	1.5	0.03682298	0.17638808	0.59139283	0.30996037	0.06672018

Tabla 3.4: Base de valencia para el átomo de cloro con 7 electrones activos. [17].

l	N_k	C_k	α_k
Cl(Ncore=10)			
0	2	33.136632000	6.394300000
-	2	16.270728000	3.197100000
1	2	24.416993000	5.620700000
-	2	7.683050000	2.810300000
2	2	-8.587649000	5.338100000

Tabla 3.5: Pseudopotencial relativista para Cl con 7 electrones activos [17].

Capítulo 4

La estructura electrónica de $AuCl_2$

Los estados moleculares que se generan cuando un átomo metálico está rodeado por ligandos, dan origen a modificaciones importantes en el espectro de un átomo aislado o ión metálico. Un ligando es un ión o molécula que se une (o coordina) a un átomo metálico central para formar un complejo de coordinación. El enlace entre el metal y el ligando generalmente involucra la donación de uno o más pares de electrones del ligando. La naturaleza del enlace metal-ligando oscila entre el enlace covalente y el enlace iónico.

La teoría que describe los cambios que sufre el metal degenerado en orbitales d cuando se le aproxima un átomo o molécula no metálica se conoce como *Teoría de Campo de Ligando* (TCL). Esta teoría fue desarrollada por John Stanley Griffith y Leslie Orgel (1957) [18], como una combinación de los principios establecidos en la teoría de orbitales moleculares y la *Teoría del Campo Cristalino* (TCC). Una vez que la interacción metal-ligando sea establecida, los orbitales moleculares resultantes del complejo tendrán simetrías espaciales específicas que determinarán cambios relativos de energía con respecto a los orbitales de metales puros. La idea principal de TCL que aplicaremos en esta tesis es aquella de traslape de orbitales de valencia, que en nuestro caso son los orbitales $5d$ del átomo central Au con los orbitales $3p$ del par del átomos Cl simétricamente localizados. Ya que todos los dihalogenuros de metales de transición son moléculas lineales y simétricas pertenecientes al grupo puntual $D_{\infty h}$, los estados moleculares, definidos por el orbital mono-ocupado serán clasificados en una de las cinco

siguientes representaciones irreducibles: Σ_g^+ , Π_g , Δ_g , Σ_u^+ , Π_u . Los estados moleculares Δ_u están ausentes en este caso, debido a que los átomos de cloro no tienen orbitales $3d$ ocupados, así que sólo pueden participar en el enlace con el átomo central Au mediante sus orbitales σ ó $\pi_{x,y}$. Mostramos en el siguiente esquema todos los posibles enlaces representados por orbitales moleculares simplemente ocupados que nos llevan a los cinco estados moleculares del campo de ligando posibles.

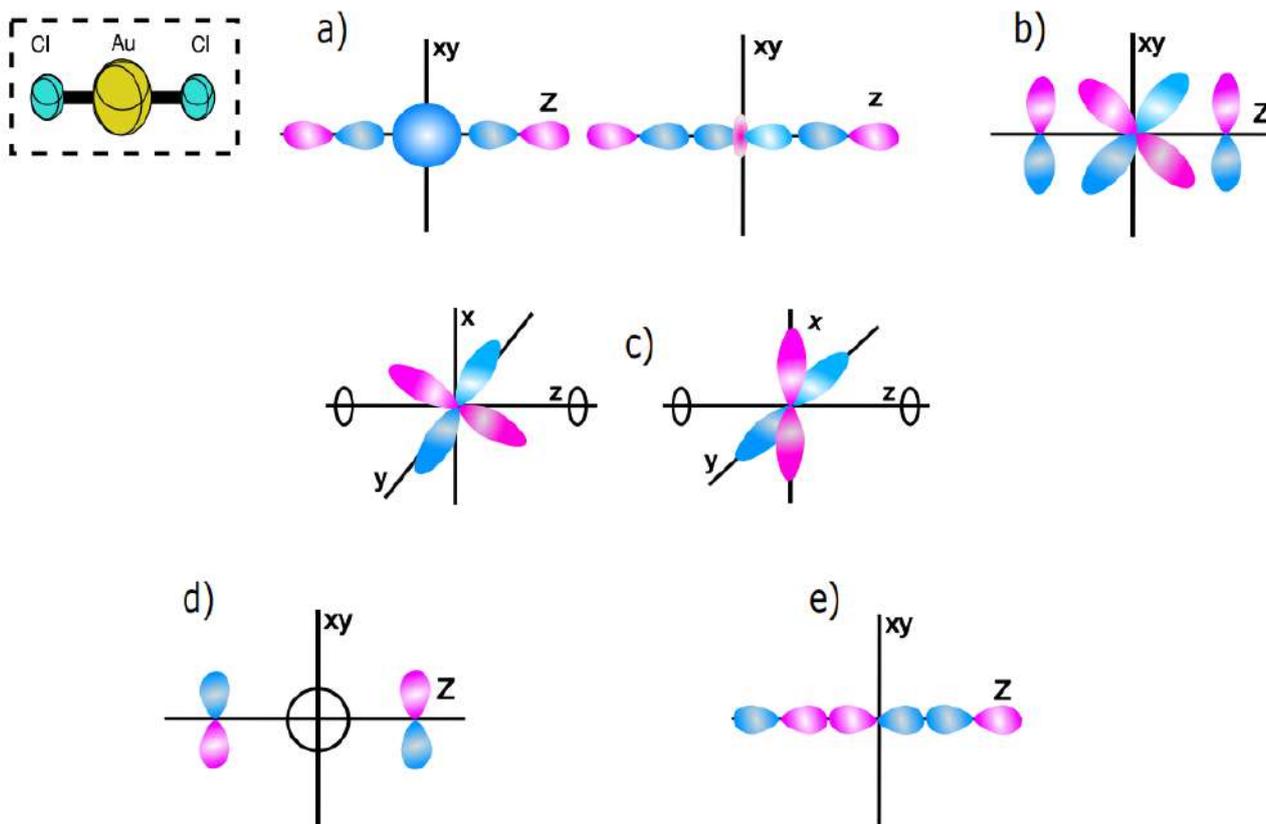


Figura 4.1: El átomo de oro se encuentra en el origen y los átomos de cloro se encuentran simétricamente localizados en el eje z. Estados moleculares: a) Σ_g^+ , b) Π_g , c) Δ_g , d) Π_u , e) Σ_u^+ .

Cabe notar que para un estado molecular dado, los pesos relativos de las configuraciones neutras, iónicas y doblemente iónicas deberán ser determinados varacionalmente para cada distancia internuclear $Au-Cl$.

Los estados *gerade* (Σ_g^+ , Π_g , Δ_g) conocidos como estados de *Campo de Ligando* (abreviado

LF por sus siglas en inglés *Ligand Field*) son, por naturaleza, significativamente más iónicos que los estados *ungerade* (Σ_u^+ , Π_u). Por esta razón los estados *ungerade* se les llaman estados de transferencia de carga (CT). Claramente para los estados *gerade* donde una mezcla de configuraciones neutras, iónicas y dobles-iónicas es posible, nos lleva a una estructura electrónica muy compleja para esta molécula.

Esta complejidad nace del hecho de que en el límite doble-iónico, $AuCl_2$ se describe con la estructura $Cl^- Au^{2+}(5d^9)Cl^-$ mientras que en la descripción covalente $ClAuCl$, el átomo de oro se promueve a los estados excitados $5d^9 6s^2$ y $5d^9 6s^1 6p^1$, pasa por hibridación $6s - 6p$ y puede establecer enlaces covalentes con ambos átomos de cloro.

Una situación intermedia se encuentra cuando uno considera las estructuras iónicas resonantes $Cl^-(3p^6)Au^+(5d^9 6s^1)Cl(3p^5)$ y $Cl(3p^5)Au^+(5d^9 6s^1)Cl^-(3p^6)$. Cerca de la distancia de equilibrio, la estructura electrónica exacta para todos los estados es una mezcla de estas tres situaciones de valencia. Los estados de campo de ligando corresponden a transiciones $5d - 5d$ en el átomo de oro y pueden describirse con distintas orientaciones (σ , π o δ) del orbital mono-ocupado $5d$. Los estados más altos (Σ_u^+ , Π_u) corresponden a estados de transferencia de carga CT de los átomos de cloro al de oro: esto es, el hueco está completamente en los orbitales moleculares *ungerade*, los cuales se localizan en ambos átomos de Cl ; estos estados son, por lo tanto, menos iónicos que los estados de campo de ligando.

Bien se sabe que una descripción correcta de la estructura electrónica con estados que están tan cerca unos de otros, debe incluir una descripción adecuada de los efectos de correlación especialmente para la capa d , pero también deben permitir grandes efectos de repolarización diferencial entre estados $d - d$ localizados y estados de transferencia de carga.

Basándonos en los principales conceptos de la teoría de campo de ligando, así como la teoría HF-SCF, se predice que el ordenamiento energético para los estados moleculares de una molécula metal-dihalogenuro debe ser

$${}^2\Sigma_g^+ < {}^2\Pi_g < {}^2\Delta_g < {}^2\Sigma_u^+ < {}^2\Pi_u$$

y esto se ha verificado experimentalmente para la molécula CuF_2 . Sin embargo, evidencia

experimental ([19],[20],[21]) muestra que la situación real es mucho más complicada, ya que el estado base de $CuCl_2$ resulta tener simetría $^2\Pi_g$. Aunque nos concentraremos en la molécula $AuCl_2$, recordemos que la espectroscopía de la molécula isovalente $CuCl_2$ ha probado ser desafiante, tanto para experimentalistas así como para químicos cuánticos ([19]-[21]). A pesar de trabajos recientes dedicados al estudio de la molécula $CuCl_2$, aún existen preguntas sin responder sobre varios aspectos de la espectroscopía de esta molécula aparentemente simple. En un trabajo previo se encontró que el ordenamiento energético correcto para los estados LF de $CuCl_2$ contradicen las predicciones TCL y SCF ([19],[20]). Después vino un estudio sobre la espectroscopía de una molécula mas demandante, $AgCl_2$ [22]. Ese trabajo mostró claramente que la misma complejidad de la estructura electrónica de $CuCl_2$ existe también para su contraparte de plata. La descripción sofisticada *ab initio* de los tres estados de campo de ligando de $AgCl_2$ reveló que para esta molécula el estado $^2\Pi_g$ cae ligeramente por debajo del estado $^2\Sigma_g^+$, otra vez contradiciendo los panoramas predichos por TCL y la teoría HF. En la siguiente sección explicaremos los detalles metodológicos del enfoque que aplicaremos para estudiar la espectroscopía de los estados de campo de ligando de $AuCl_2$.

4.1. La complejidad en la descripción teórica

En este punto es pertinente mostrar cuantitativamente cuán difícil es, desde un punto de vista teórico, el poder obtener una buena reproducción del espectro electrónico de metales de transición dihalogenuros usando como ejemplo paradigmático, la molécula $CuCl_2$. El primer estudio teórico del espectro electrónico usando métodos de estructura electrónica altamente correlacionada fueron llevados a cabo por Bauschlicher y Roos [19]. Ellos encontraron que a un nivel SCF, usando grandes conjuntos base de gaussianas atómicas optimizadas, el estado $^2\Sigma_g^+$ se encuentra $2500cm^{-1}$ más bajo que $^2\Pi_g$; aplicando el método SDCI se obtiene un valor que decrece esta diferencia en $300cm^{-1}$ y con la corrección de Davidson $+Q$ al SDCI, la diferencia decrece otros $300cm^{-1}$ más. Claramente, el método SDCI $+Q$ no es lo suficientemente preciso como para predecir, aún cualitativamente, la estabilidad relativa para ambos estados más bajos.

En el mismo trabajo mostraron que es necesario usar métodos de estructura electrónica aún más sofisticados, como CPF para obtener energías de correlación confiables para ambos estados electrónicos; con este método la diferencia de energías favorece ahora al estado ${}^2\Pi_g$ respecto al estado ${}^2\Sigma_g^+$ por alrededor de 660cm^{-1} .

Quince años más tarde un estudio *ab initio* [20] que hizo uso del método multireferencial ACPF (*Averaged Coupled-Pair Functional*), basado en una función de onda de orden cero en el espacio completo activo (CASSCF) para ambos estados, llevó a una nueva diferencia energética teórica de referencia de 900cm^{-1} , que irónicamente cae más lejos del valor experimental (que incluyen los efectos spin-órbita no considerados a este nivel de teoría) de una diferencia con una referencia CPF de 600cm^{-1} . Los conjuntos de bases atómicas para *Cu* y *Cl* son de mejor calidad en el 2004 que los del trabajo en 1989. Los delicados efectos de correlación electrónica, tanto estática como dinámica, para ambos estados son muy difíciles de reproducir cuando uno busca precisión casi-espectroscópica para las moléculas dihalogenuros metálicos. Para la molécula *AuCl₂* esperamos encontrar dificultades similares que se deben resolver para reproducir diferencias precisas de las energías electrónicas en los estados del campo de ligando.

Por las razones antes mencionadas, estudiaremos la espectroscopía de los tres estados electrónicos más bajos de *AuCl₂* usando la misma metodología que la del estudio del espectro electrónico de *CuCl₂* y *AgCl₂*. Para esto, haremos uso de los potenciales efectivos relativistas del carozo para los dos átomos, grandes conjuntos base de gaussianas de valencia optimizadas y aplicaremos el método CASSCF+ ACPF. Luego, dentro de la aproximación Born-Oppenheimer, obtendremos las curvas de energía potencial como función del modo de estiramiento simétrico *Au-Cl*. Con estas curvas nos será posible determinar las geometrías de equilibrio correspondientes (R_e) así como sus energías de transición (T_e). Se buscará información experimental para comparar nuestros resultados teóricos.

Capítulo 5

Métodos Computacionales

5.1. Código utilizado: Molpro

Este capítulo hace mención de los elementos a considerar para realizar un cálculo molecular, en esta tesis utilizaremos el programa Molpro [23] que realiza cálculos de estructura electrónica. Molpro es un sistema completo de programas *ab initio* que calcula estructuras electrónicas de moléculas. El objetivo del programa es hacer cálculos computacionales muy precisos con un tratamiento extenso del problema de correlación electrónica mediante la interacción de configuraciones multireferenciales, *coupled cluster* y otros métodos asociados. Molpro permite realizar cálculos *ab initio* muy precisos cuando se trata de moléculas con un número pequeño de átomos, situación a la que nos enfrentamos con $AuCl_2$. Mencionaremos a continuación algunos de los programas principales dentro del código Molpro que utilizaremos para la metodología de los cálculos moleculares computacionales.

Programa SCF:

Permite realizar cálculos Hartree-Fock de spin-restringido (RHF) y de spin no restringido (UHF) para casos de capa cerrada y de capa abierta, con la opción de utilizar pseudopotenciales.

Programa MCSCF/CASSCF:

Este programa puede optimizar un promedio de energía de varios estados multiconfiguracionales (lo que es conocido como *state-averaged*), y es capaz de tratar desarrollos de configuraciones

MCSCF o CASSCF muy extensos con cientos de miles de CSFs en las funciones de onda construidas en bases de orbitales moleculares reales. Tienen la posibilidad de utilizar determinantes de Slater o CSFs como bases multielectrónicas. Se utiliza un método de optimización muy sofisticado, siendo un algoritmo de segundo orden en variaciones de los coeficientes CI y variaciones en orbitales.

Programa CI/ACPF:

Implementa el método CI multireferencial internamente contraído. En este caso, la función de onda de referencia (definida en términos del número de orbitales de carozo, del número de orbitales activos en cada irrep, del número de electrones activos, del spin total y de las características del grupo puntual de la molécula) corresponde a la función definida en cálculos anteriores del tipo SCF, MCSCF o CASSCF. Por defecto, un espacio de referencia CASSCF es generado. Los orbitales se toman de cálculos previos CASSCF para cada geometría molecular, partiendo de la función de onda ACPF del estado base que es:

$$|\Psi_{ACPF}^0\rangle = C_0 |\psi_{CASSCF}\rangle + \sum_r \sum_a C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_r \sum_a \sum_s \sum_b C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (5.1)$$

donde

$$|\psi_a^r\rangle = a_r^+ a_a |\psi_{CASSCF}\rangle \quad (5.2)$$

$$|\psi_{ab}^{rs}\rangle = a_r^+ a_s^+ a_s a_b |\psi_{CASSCF}\rangle \quad (5.3)$$

son todas los posibles determinantes que representan las mono-excitaciones, di-excitaciones que pueden construirse a partir de la función de onda de referencia $|\psi_{CASSCF}\rangle$.

En la siguiente sección describiremos los pasos a seguir para calibrar el método computacional.

5.2. Descripción de los estados moleculares utilizando el grupo puntual D_{2h}

En esta sección mencionamos cómo se resuelve el problema molecular cuando se trata con simetrías que corresponden a un grupo puntual con un número infinito de representaciones irreducibles, en nuestro caso, la molécula $AuCl_2$ pertenece al grupo puntual $D_{\infty h}$.

Debido a que los métodos computacionales necesitan de un grupo puntual con un número finito de representaciones irreducibles, utilizaremos el grupo puntual D_{2h} en vez del verdadero grupo puntual $D_{\infty h}$.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Funciones lineales, rotacionales	Funciones cuadráticas	Funciones cúbicas
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2, y^2, z^2	-
B_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	R_z	xy	-
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	R_y	xz	-
B_{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	R_x	yz	-
A_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-	-	xyz
B_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-	z^3, y^2z, x^2z
B_{2u}	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	y	-	yz^2, y^3, x^2y
B_{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	x	-	xz^2, xy^2, x^3

Tabla 5.1: Corresponde a los caracteres del grupo puntual D_{2h} y que hace evidente las operaciones del grupo.

En consecuencia las representaciones irreducibles del grupo $D_{\infty h}$ se clasificarán de acuerdo a las 8 irreps del grupo D_{2h} como sigue :

Grupo puntual	1	2	3	4	5	6	7	8
$D_{\infty h}$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u
D_{2h}	(Σ_g, Δ_2)	Π_{ux}	Π_{uy}	Δ_{-2}	Σ_u	Π_{gx}	Π_{gy}	-

Tabla 5.2: Correspondencia entre los estados para el grupo puntual D_{2h} con el grupo puntual $D_{\infty h}$

En la tabla 5.2 se clasifican los estados moleculares verdaderos en siete de las ocho representaciones irreducibles del grupo puntual D_{2h} , cabe mencionar que la octava irrep no describe ninguno de los estados (orbitales moleculares) que estamos estudiando.

Capítulo 6

Resultados

Presentamos en este capítulo los resultados obtenidos para el estudio *ab initio* de la molécula $AuCl_2$ a nivel HF, CASSCF, CASPT2 y finalmente a nivel ACPF los cuales se mencionan en las siguientes secciones.

6.1. Descripción HF

Comenzamos mostrando las configuraciones electrónicas correspondientes a las funciones de onda HF para los tres estados electrónicos de campo de ligando y los dos estados de transferencia de carga:

$$|^2\Sigma_g^+\rangle = |1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_{ux}^2 1\pi_{xy}^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\delta_{2+}^2 1\delta_{2-}^2 1\pi_{gx}^2 2\pi_{gy}^2 2\pi_{ux}^2 2\pi_{uy}^2 3\sigma_u^2 2\pi_{gx}^2 2\pi_{gy}^2 4\sigma_g^1\rangle \quad (6.1)$$

$$|^2\Pi_g\rangle = |1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_{ux}^2 1\pi_{xy}^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\delta_{2+}^2 1\delta_{2-}^2 1\pi_{gx}^2 2\pi_{gy}^2 2\pi_{ux}^2 2\pi_{uy}^2 3\sigma_u^2 2\pi_{gx}^2 4\sigma_g^2 2\pi_{gy}^1\rangle \quad (6.2)$$

$$|^2\Delta_g\rangle = |1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_{ux}^2 1\pi_{xy}^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 4\sigma_g^2 1\delta_{2-}^2 1\pi_{gx}^2 2\pi_{gy}^2 2\pi_{ux}^2 2\pi_{uy}^2 3\sigma_u^2 2\pi_{gx}^2 2\pi_{gy}^2 1\delta_{2+}^1\rangle \quad (6.3)$$

$$|{}^2\Sigma_u^+\rangle = |1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_{ux}^2 1\pi_{xy}^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\delta_{2+}^2 1\delta_{2-}^2 1\pi_{gx}^2 2\pi_{gy}^2 2\pi_{ux}^2 2\pi_{uy}^2 4\sigma_g^2 2\pi_{gx}^2 2\pi_{gy}^2 3\sigma_u^1\rangle \quad (6.4)$$

$$|{}^2\Pi_u\rangle = |1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_{ux}^2 1\pi_{xy}^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\delta_{2+}^2 1\delta_{2-}^2 1\pi_{gx}^2 2\pi_{gy}^2 2\pi_{ux}^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 2\pi_{gx}^2 2\pi_{gy}^2 2\pi_{uy}^1\rangle \quad (6.5)$$

Resulta claro que los estados ${}^2\Pi_g^+$ y ${}^2\Delta_g$ se puede construir como monoexcitaciones a partir de los orbitales $2\pi_{gx}$ y $1\delta_{2+}$ al orbital enlazante $4\sigma_g$.

En la figura 6.1 se presentarán las curvas de energía potencial como función del modo de estiramiento simétrico vibracional para el cual el único parámetro importante es la distancia internuclear Au-Cl. Para esto optimizamos la geometría de los estados ${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Delta_g$, ${}^2\Sigma_u^+$ y ${}^2\Pi_u$ a nivel HF y así poder obtener un punto de partida en la optimización de las geometrías a nivel CASSCF, CASPT2 y ACPF.

HF

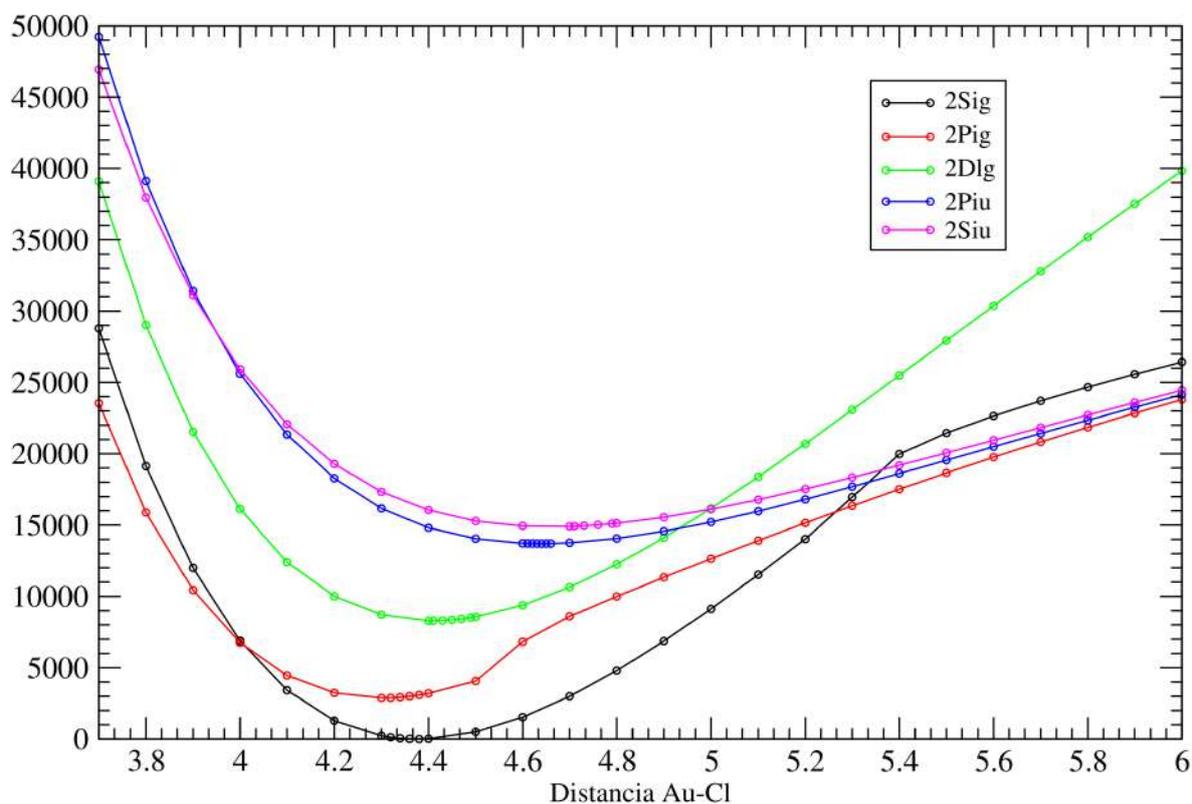


Figura 6.1: Curvas de potencial a nivel HF (cm^{-1}) como función del modo de estiramiento simétrico Au-Cl (u.a.) para los tres estados de campo de ligando (${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Delta_g$) y para los estados de transferencia de carga (${}^2\Sigma_u^+$, ${}^2\Pi_u$) de la molécula AuCl_2 .

De estas curvas de potencial podemos observar que el estado ${}^2\Sigma_g^+$ es más estable que el estado ${}^2\Pi_g$ entre $R_e = 4.0$ u.a. y $R_e = 5.2645$ u.a. lo cual está de acuerdo a lo predicho por la teoría de campo de ligando (LFT), en donde su punto de equilibrio es para estos dos estados $R = 4.30$ u.a. y $R = 4.38$ u.a. respectivamente. Se observa también que la jerarquía de los estados de transferencia de carga ${}^2\Sigma_u^+$ y ${}^2\Pi_u$ cerca de los puntos de equilibrio favorece al estado ${}^2\Pi_u$, lo que contradice con lo predicho por la teoría de campo de ligando (LFT).

Existe una diferencia de alrededor de 0.08 u.a. entre el mínimo del estado ${}^2\Sigma_g^+$ y el del ${}^2\Pi_g$ siendo este último más corto. Esto implica que a nivel HF la transición vertical ${}^2\Sigma_g^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$ es

ligeramente mayor que la correspondiente transición adiabática.

Estados Moleculares	T_{HF}^{vert}	T_{HF}^{ad}	$R_e(u.a.)$
${}^2\Sigma_g^+$	0	0	4.38
${}^2\Pi_g$	3089	2879	4.30
${}^2\Delta_g$	8319	8293	4.41
${}^2\Pi_u$	15032	13701	4.64
${}^2\Sigma_u$	16262	14913	4.70

Tabla 6.1: Energías de transición (cm^{-1}) y geometrías óptimas para los tres estados de campo de ligando y los dos estados de transferencia de carga para cálculos a nivel HF.

En la curva del estado molecular ${}^2\Delta_g$ vemos que el equilibrio lo alcanza a una distancia mayor que los estados moleculares ${}^2\Sigma_g^+$ y ${}^2\Pi_g$ con una diferencia de una décima de u.a., además el estado ${}^2\Delta_g$ se encuentra por debajo de los estados moleculares ${}^2\Sigma_u^+$ y ${}^2\Pi_u$.

Algunas constantes espectroscópicas básicas que podemos obtener de las curvas de energía potencial son: *distancias de equilibrio, energías de transición verticales y adiabáticas*. En la tabla 6.1 mostramos estas constantes para el método HF para los tres estados electrónicos más bajos.

En este punto está todo listo para comenzar con los cálculos moleculares que incluyen los efectos de correlación tanto dinámica como no-dinámica que nos darán una mejor descripción geométrica y energética para los estados de campo de ligando y de transferencia de carga.

6.2. Descripción CASSCF

Si tomamos los resultados obtenidos a nivel HF como referencia podemos construir, utilizando el método CASSCF, y encontrar mejores funciones de onda así como sus energías correspondientes que deberán aproximarse mejor a la energía total exacta de cada estado. Antes de realizar cualquier cálculo a nivel CASSCF, clasificaremos a los orbitales de acuerdo a sus

simetrías en el grupo puntual D_{2h} , para así poder definir el espacio activo por irrep.

6.2.1. Definición del CASSCF

Puesto que utilizamos el grupo puntual D_{2h} que tiene 8 representaciones irreducibles presentamos a continuación la composición de los orbitales que serán considerados como activos en cada una de las irreps del grupo D_{2h} :

- A_g : [$Au(6s)$, $Au(5d_0)$, $Au(5d_{2+})$, $Cl(3p_z - 3p_z)$]
- B_{3u} : [$Cl(3p_x + 3p_x)$, $Au(6p_x)$]
- B_{2u} : [$Cl(3p_y + 3p_y)$, $Au(6p_y)$]
- B_{1g} : [$Au(5d_{2-})$]
- B_{1u} : [$Cl(3p_z + 3p_z)$, $Au(6p_z)$]
- B_{2g} : [$Au(5d_{1+})$, $Cl(3p_x + 3p_x)$]
- B_{3g} : [$Au(5d_{1-})$, $Cl(3p_y + 3p_y)$]
- A_u : [-]

Este conjunto de orbitales activos será utilizado para la descripción CASSCF de los tres estados LF y los dos estados CT . Considerando la ocupación electrónica de valencia de los átomos separados recordamos que cada cloro provee 5 electrones de valencia mientras que el oro provee 11 electrones activos, lo que genera cálculos del tipo CASSCF(21,15). Con la información previa podemos construir un espacio activo y realizar los cálculos a nivel CASSCF respetando la simetría de cada estado molecular.

En la figura (6.2) se dan a conocer las curvas de potencial obtenidas a nivel CASSCF(21,15) para los estados de *campo de ligando*: ${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Delta_g$, y los estados de *transferencia de carga*: ${}^2\Sigma_u^+$, ${}^2\Pi_u$, de la molécula en cuestión.

CASSCF

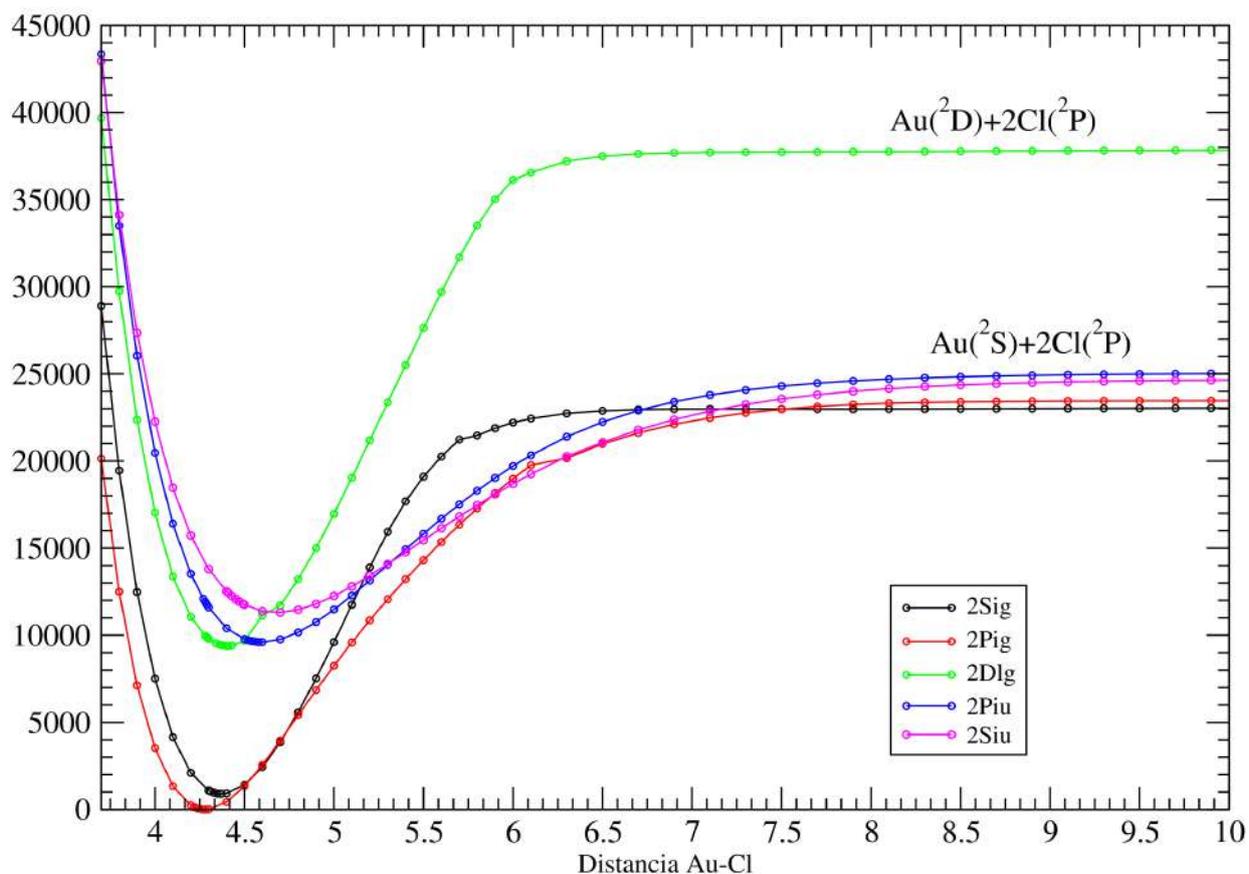


Figura 6.2: Curvas de potencial a nivel CASSCF(21,15) (cm^{-1}) como función del modo de estiramiento simétrico Au-Cl (u.a.) para los tres estados de campo de ligando (${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Delta_g$) y para los estados de transferencia de carga (${}^2\Sigma_u^+$, ${}^2\Pi_u$) de la molécula AuCl_2 .

Podemos observar en las curvas anteriores que la jerarquía de los estados ${}^2\Sigma_g^+$ y ${}^2\Pi_g$ cerca de los puntos de equilibrio favorece ahora al estado ${}^2\Pi_g$, lo cual nos indica que hay un cambio importante cualitativo respecto a lo predicho a nivel HF para los dos estados moleculares más bajos. Se observa una degeneración de los estados ${}^2\Sigma_g^+$ y ${}^2\Pi_g$ en los puntos $R_e = 4.7358$ u.a. y $R = 4.5403$ u.a., también se observa que las posiciones de los mínimos para las curvas CASSCF se ven desplazadas ligeramente respecto a las obtenidas a nivel HF. En particular para los estados ${}^2\Sigma_u^+$ y ${}^2\Pi_u$, el mínimo se ve acortado en alrededor de 0.1 y 0.2 u.a. respectivamente.

Por otro lado el estado ${}^2\Pi_u$ es más estable que el estado ${}^2\Sigma_u^+$ a distancias $R < 5.32$ u.a. lo que contradice con lo predicho por la teoría de campo de ligando (LFT). También notamos

que en el punto $R = 5.32$ u.a. el ordenamiento entre estos dos estados se intercambia y así permanece para distancias internucleares $R > 5.32$ u.a. .

Se puede observar que para los estados ${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Sigma_u^+$ y ${}^2\Pi_u$ a distancias grandes disocian a las asíntotas de los átomos neutros en sus estados base $Cl(3p^5) + Au(5d^{10}6s^1) + Cl(3p^5)$ mientras que el estado ${}^2\Delta_g$ disocia a distancias grandes al primer estado excitado del oro $Cl(3p^5) + Au(5d^96s^2) + Cl(3p^5)$.

Con esto vemos que los calculos a nivel CASSCF son cualitativamente correctos ya que los estados moleculares disocian a las asíntotas atómicas correctas.

En un cálculo que considera efectos de correlación electrónica es importante tener en cuenta el costo computacional por lo que en el cálculo CASSCF consideramos importante mencionar el número de CSFs que implicó el cálculo para cada estado molecular. En el cuadro presentada a continuación también mostraremos resultados para algunas constantes espectroscópicas a nivel CASSCF.

Estados Moleculares	#CSF	T_{CAS}^{vert}	T_{CAS}^{ad}	$R_e(u.a.)$
${}^2\Pi_g$	22,778	0	0	4.28
${}^2\Sigma_g^+$	22,920	1,222	897	4.37
${}^2\Delta_g$	22,757	9,973	9,395	4.41
${}^2\Sigma_u^+$	22,757	14,127	11,812	4.49
${}^2\Pi_u$	22,778	11,917	9,601	4.60

Tabla 6.2: Energías de transición (cm^{-1}) y geometrías óptimas para los tres estados de campo de ligando y los dos estados de transferencia de carga para cálculos a nivel CASSCF(21,15).

En el cuadro (6.2) nos ejemplifica que las energías de transición vertical y adiabática, a nivel CASSCF respecto a las calculadas a nivel HF, ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Delta_g$ aumentan alrededor de $4744 cm^{-1}$ y $3981 cm^{-1}$ para ambas transiciones respectivamente.

Hacemos notar que las funciones de onda CASSCF contienen un número grande de CSFs en la definición de los espacios activos para cada estado molecular, por lo que representan excelentes funciones de onda de orden cero para ser utilizadas como referencia para los cálculos

6.3. CASPT2

El método CASPT2 consiste en utilizar MP2 tomando como referencia la función de onda CASSCF(21,15) para generar la corrección de segundo orden a la energía.

En la figura (6.3) se dan a conocer las curvas de potencial obtenidas a nivel CASPT2 para los estados de *campo de ligando*: ${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Delta_g$, y los estados de *transferencia de carga*: ${}^2\Sigma_u^+$, ${}^2\Pi_u$, de la molécula en cuestión.

CASPT2

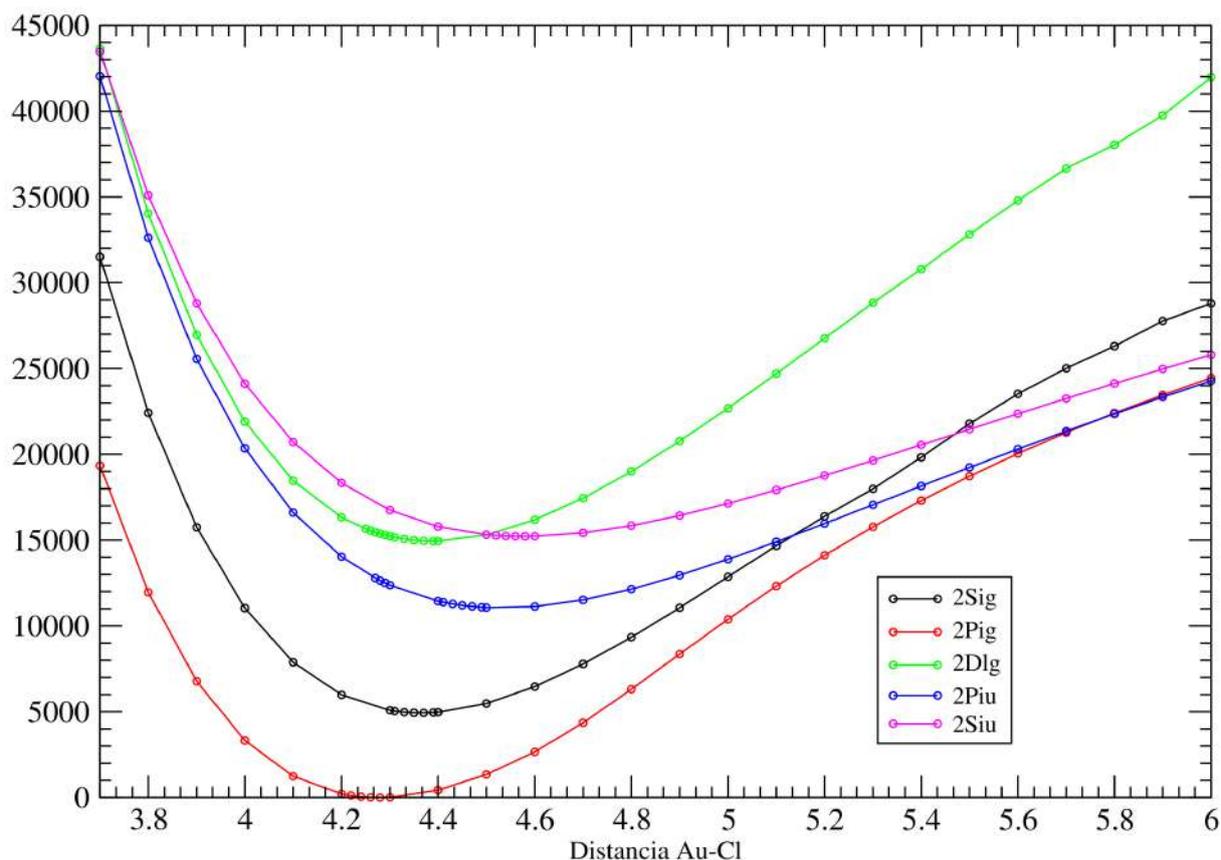


Figura 6.3: Curvas de potencial a nivel CASPT2 (cm^{-1}) como función del modo de estiramiento simétrico Au-Cl (u.a.) para los tres estados de campo de ligando (${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Delta_g$) y para los estados de transferencia de carga (${}^2\Sigma_u^+$, ${}^2\Pi_u$) de la molécula AuCl_2 .

Se puede observar en las curvas anteriores que nuevamente se invierte el ordenamiento entre los estados ${}^2\Sigma_g^+$ y ${}^2\Pi_g$ (en contra de lo predicho a nivel HF y por la teoría de campo de ligando) favoreciendo al estado ${}^2\Pi_g$ sobre el estado ${}^2\Sigma_g^+$. De igual manera sucede con los estados *ungerade*, el estado ${}^2\Pi_u$ sigue siendo más estable que el estado ${}^2\Sigma_u^+$.

Se observa también que al igual que en el método CASSCF los estados moleculares excepto el estado ${}^2\Delta_g$ disocian a las asíntotas de los átomos neutros en sus estados base $\text{Cl}(3p^5) + \text{Au}(5d^{10}6s^1) + \text{Cl}(3p^5)$ mientras que el estado ${}^2\Delta_g$ disocia a distancias grandes al primer estado excitado del oro $\text{Cl}(3p^5) + \text{Au}(5d^96s^2) + \text{Cl}(3p^5)$.

Al igual que en los cálculos anteriores, se obtuvieron algunas constantes espectroscópicas (*distancias de equilibrio, energías de transición verticales y adiabáticas*) para los cinco estados moleculares a nivel CASPT2, los cuales se pueden ver en la siguiente tabla.

Estados Moleculares	#CSF	T_{CASPT2}^{vert}	T_{CASPT2}^{ad}	$R_e(u.a.)$
${}^2\Pi_g$	363,625,918	0	0	4.28
${}^2\Sigma_g^+$	367,727,254	5,196	4,936	4.37
${}^2\Delta_g$	363,051,535	15,376	14,942	4.39
${}^2\Sigma_u^+$	362,612,307	16,748	15,222	4.58
${}^2\Pi_u$	363,832,070	12,645	11,070	4.50

Tabla 6.3: Energías de transición (cm^{-1}) y geometrías óptimas para los tres estados de campo de ligando y los dos estados de transferencia de carga para cálculos a nivel CASPT2.

De acuerdo con la tabla (6.3), se observa que las posiciones de los mínimos para las curvas CASPT2 para los estados ${}^2\Delta_g$, ${}^2\Sigma_u^+$ y ${}^2\Pi_u$ se ven desplazadas ligeramente respecto a las obtenidas a nivel CASSCF, sin embargo las distancias de equilibrio para los estados base ${}^2\Sigma_g^+$ y ${}^2\Pi_g$ siguen siendo las mismas.

También se observa que las energías de transición adiabáticas y verticales ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ aumentan en alrededor de 4039 cm^{-1} y 3974 cm^{-1} respectivamente a nivel CASPT2 respecto a la calculada a nivel CASSCF. De igual manera ocurre con las energías de transición adiabáticas y verticales ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Sigma_u^+$, aumentan en alrededor de 1941 cm^{-1} y 1893 cm^{-1} respectivamente a nivel CASPT2 respecto a lo que se obtuvo a nivel CASSCF.

6.4. Descripción ACPF

Los cálculos ACPF utilizan los orbitales y las funciones de onda moleculares obtenidas a nivel CASSCF(21,15). Estos cálculos ACPF nos permiten considerar los efectos de correlación electrónica dinámica de manera muy precisa ya que se incluyen variacionalmente todas las

simples y dobles excitaciones respecto a cada una de las CSFs que aparecen en el desarrollo CASSCF para cada estado molecular.

En la figura (6.4) nos muestra las curvas de potencial a nivel ACPF+CASSCF(21,15) para los estados de *campo de ligando*: $^2\Sigma_g^+$, $^2\Pi_g$, $^2\Delta_g$, y los estados de *transferencia de carga*: $^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_u$, de la molécula $AuCl_2$. En esta curva de potencial, podemos notar que el estado $^2\Pi_g$ sigue siendo el estado electrónico más bajo en la molécula $AuCl_2$ (en contra de lo predicho a nivel HF y por la teoría de campo de ligando) favoreciendo al estado $^2\Pi_g$ sobre el estado $^2\Sigma_g^+$.

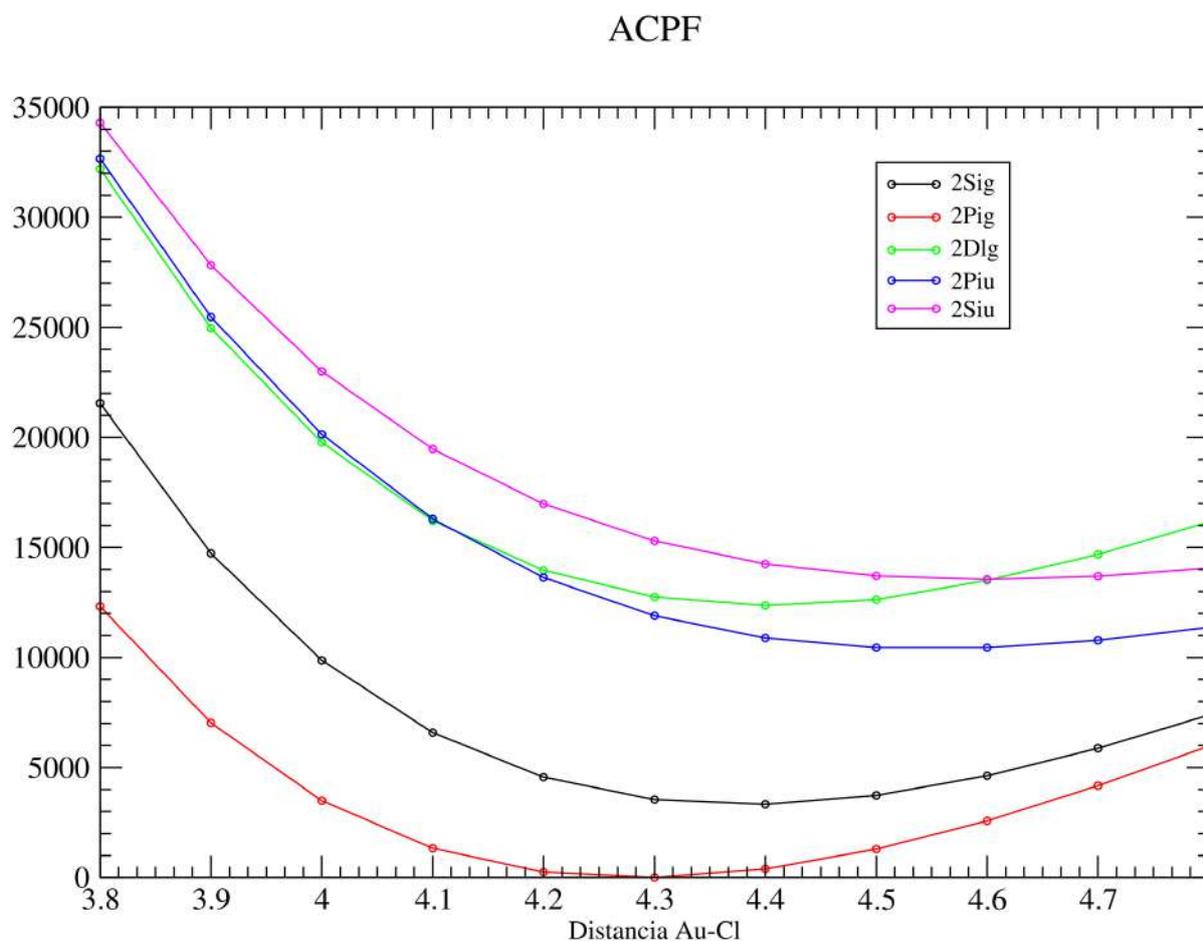


Figura 6.4: Curvas de potencial a nivel ACPF+CASSCF(21,15) (cm^{-1}) como función del modo de estiramiento simétrico Au-Cl (u.a.) para los tres estados de campo de ligando ($^2\Sigma_g^+$, $^2\Pi_g$, $^2\Delta_g$) y para los estados de transferencia de carga ($^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_u$) de la molécula $AuCl_2$.

Esto mismo sucede con el ordenamiento de los estados de transferencia de carga: ${}^2\Sigma_u^+$, ${}^2\Pi_u$, se invierte el ordenamiento de estos dos estados favoreciendo al estado ${}^2\Pi_u$ sobre el estado ${}^2\Sigma_u^+$. También se observó que las distancias de equilibrio para los estados ${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Delta_g$ difieren aproximadamente en tres centésimas de u.a., con respecto a las de nivel CASSPT2 y CASSCF. Esto demuestra que los efectos de correlación dinámica son cruciales para definir las geometrías de equilibrio correctamente.

En el cuadro a continuación mostramos las constantes espectroscópicas obtenidas dentro de la descripción ACPF:

Estados Moleculares	#CSF	T_{ACPF}^{vert}	T_{ACPF}^{ad}	$R_e(u.a.)$
${}^2\Pi_g$	824,174,514	0	0	4.30
${}^2\Sigma_g^+$	829,104,792	3,545	3,327	4.40
${}^2\Delta_g$	823,679,059	12,750	12,366	4.40
${}^2\Sigma_u^+$	823,221,773	15,293	13,549	4.60
${}^2\Pi_u$	824,380,530	11,893	10,445	4.50

Tabla 6.4: Energías de transición (cm^{-1}) y geometrías óptimas para los tres estados de campo de ligando y los dos estados de transferencia de carga para cálculos a nivel ACPF+CASSCF(21,15).

Se comparó que a nivel ACPF+CASSCF respecto a la calculada a nivel CASSCF las energías de transición vertical y adiabática ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$, como lo prueban las tablas (6.2) y (6.4), aumenta aproximadamente en 2323 cm^{-1} y 2430 cm^{-1} para cada caso, mientras que para la transición vertical y adiabática ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Pi_u$ disminuye en alrededor de 25 cm^{-1} y aumenta en 845 cm^{-1} respectivamente.

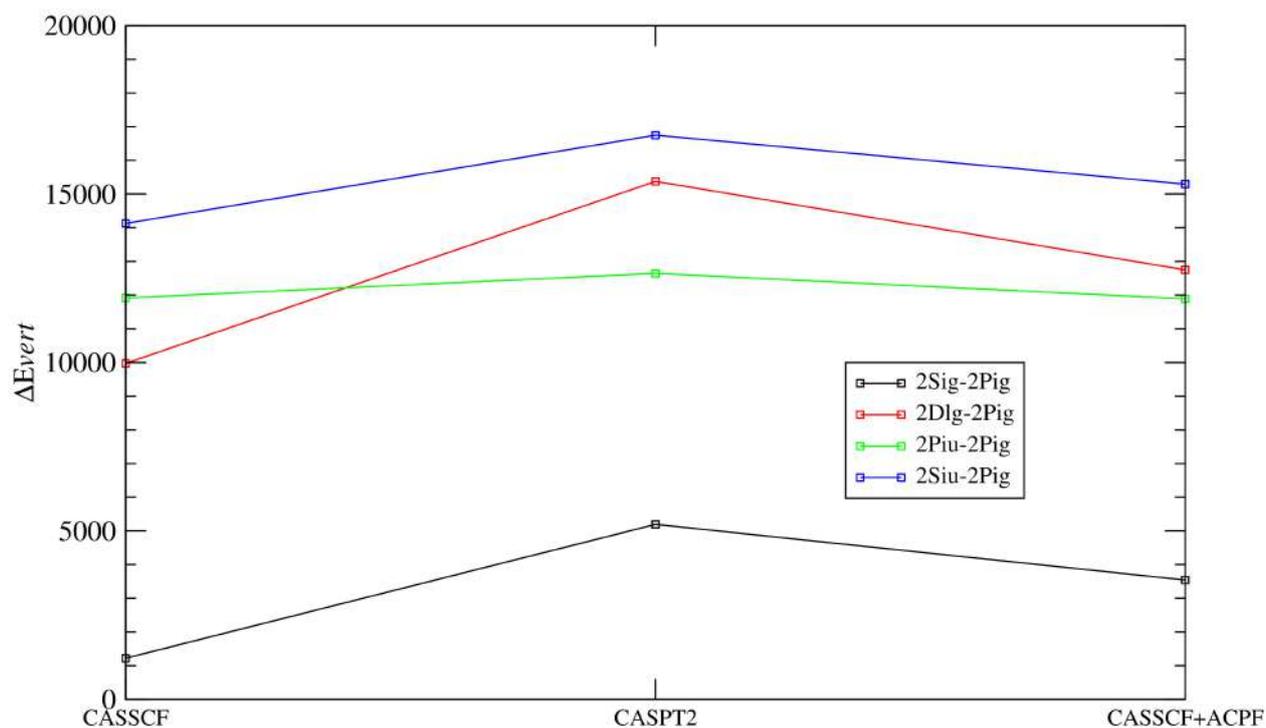


Figura 6.5: Evolución de las 4 energías de transición vertical a nivel CASSCF, CASPT2 y ACPF.

Así mismo haciendo una comparación de las energías de transición vertical y adiabática a nivel ACPF+CASSCF respecto a la calculada a nivel CASPT2, obtenemos que para ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ las energías de transición vertical y adiabática disminuye aproximadamente en 1651 cm^{-1} y 1609 cm^{-1} para cada caso, mientras que para la transición vertical y adiabática ${}^2\pi_g \rightarrow {}^2\Pi_u$ disminuye en alrededor de 752 cm^{-1} y 624 cm^{-1} respectivamente.

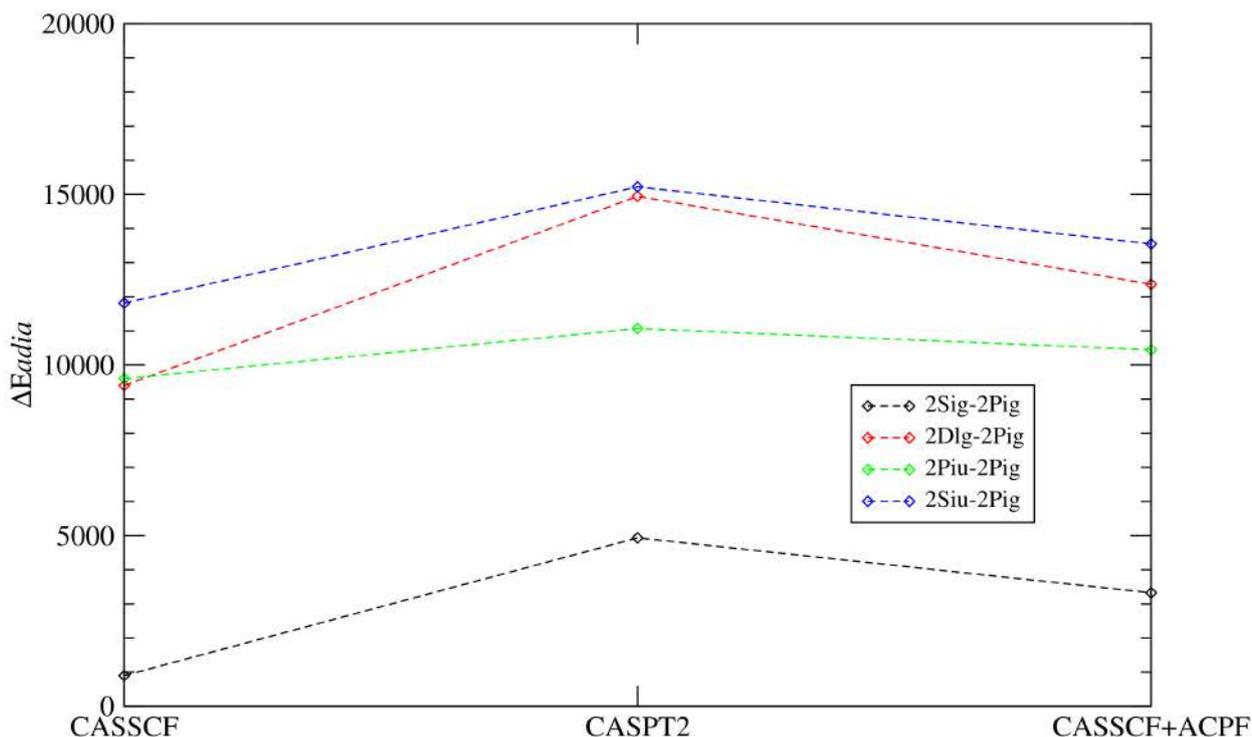


Figura 6.6: Evolución de las 4 energías de transición adiabática a nivel CASSCF, CASPT2 y ACPF.

Esto nos muestra que los efectos de correlación dinámica son muy importantes para definir con precisión a las energías de transición. Es importante mencionar aquí que los cálculos variacionales ACPF involucran un número extraordinariamente grande de CSFs; en particular hacemos notar que la dimensión de estos espacios variacionales es del orden de 10^4 veces mayor a aquellos utilizados en la descripción CASSCF. Esto se refleja en el costo computacional de estos cálculos fue necesario 10 días de CPU con 504 GiB de RAM por punto (geometría nuclear) y por estado electrónico. Sin embargo, es claro que el costo elevado de estos cálculos se compensa por el refinamiento aportado a los valores de las energías de transición y de las geometrías de equilibrio.

Con los resultados obtenidos en la descripción ACPF para nuestra molécula nos proporcionan la mejor predicción teórica posible por lo que es de esperarse que faciliten el buen

ordenamiento para los estados moleculares $^2\Sigma_g^+$, $^2\Pi_g$, $^2\Delta_g$, $^2\Sigma_u^+$ y $^2\Pi_u$ dentro de la TCL. Sería deseable que en un futuro cercano se realicen las investigaciones experimentales que permitan obtener los espectros de emisión o de absorción electrónica que permitan comparar nuestras predicciones teóricas.

Capítulo 7

Conclusiones

- En esta tesis iniciamos el estudio de la espectroscopía electrónica de la molécula centrosimétrica lineal $AuCl_2$, para la cual los efectos de spin-órbita resultan ser del mismo orden de magnitud que las energías de transición entre los estados puramente electrónicos. Por lo anterior, nos centramos en la resolución del problema puramente electrónico como primera aproximación. Nuestros resultados nos permitirán incluir, en una segunda etapa, los efectos de spin-órbita sobre los estados puramente electrónicos a través de un Hamiltoniano efectivo.
- Se han usado métodos multireferenciales de carácter perturbativo y variacional (HF, CASSCF, CASPT2 y ACPF) para estimar las energías de transición vertical y adiabáticas, así como las geometrías de equilibrio para los tres estados puramente electrónicos de campo de ligando (${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_g$ y ${}^2\Delta_g$) así como para los estados puramente electrónicos de transferencia de carga (${}^2\Sigma_u^+$ y ${}^2\Pi_u$) de la molécula lineal $AuCl_2$.
- La descripción HF predice al estado ${}^2\Sigma_g^+$ como el estado electrónico más bajo de la molécula $AuCl_2$, a diferencia de lo que establecen los métodos más sofisticados: CASSCF, CASPT2 Y ACPF, los cuales predicen al estado ${}^2\Pi_g$ como el estado electrónico más bajo.
- Se obtuvieron adecuadamente las asíntotas atómicas de disociación de los estados moleculares a nivel CASSCF, cuando el modo de estiramiento simétrico $Au - Cl$ se lleva al

infinito.

- El método perturbativo CASPT2 proporciona energías de transición y geometrías de equilibrio cercanas a los obtenidos a nivel variacional CASSCF+ACPF con un costo computacional mucho menor.
- Los métodos CASPT2 y ACPF describen el siguiente ordenamiento para los cinco estados puramente electrónicos $|\Lambda S \Sigma\rangle$:

$${}^2\Pi_g < {}^2\Sigma_g^+ < {}^2\Pi_u < {}^2\Delta_g < {}^2\Sigma_u^+$$

distinto a lo predicho por la *Teoría de Campo de Ligando* y por los métodos HF y CASSCF(21,15).

- Cualitativamente los estados de transferencia de carga son distintos a los estados de campo de ligando de acuerdo las curvas de energía potencial a nivel HF, CASSCF, CASPT2 Y ACPF. Las geometrías de equilibrio para los estados CL son mas cortas que las de los estados CT, esto indica que hay mayor traslape entre orbitales de los ligandos y el metal en los estados de campo de ligando. De acuerdo a la curvatura de las superficies de energía potencial las frecuencias vibracionales para los estados de transferencia de carga son menores a las de campo de ligando en todos los niveles.
- Se muestra que los efectos de correlación electrónica dinámica a través de los tratamientos CASPT2 y ACPF son cruciales para la correcta descripción cuantitativa de las energías de transición y de las geometrías de equilibrio para los tres estados de campo de ligando y los dos estados de transferencia de carga de la molécula $AuCl_2$; la inclusión de los efectos de correlación dinámicos introduce cambios cuantitativos significativos en los resultados HF e incluso CASSCF(21,15).
- Este trabajo partió de un hamiltoniano puramente electrónico, a partir de éste se usaron distintos métodos de estructura electrónica (HF, CASSCF, CASPT2, ACPF) para

obtener una caracterización energética y estructural de los 5 estados $|\Lambda S \Sigma\rangle$ de más baja energía del $AuCl_2$. Como se mencionó en la introducción, este trabajo representa únicamente la primera etapa del estudio de la espectroscopía de esta molécula. Para lograr resultados realistas es imperativo introducir las correcciones debidas a interacciones de spin-órbita. En un trabajo posterior utilizaremos las energías obtenidas a nivel variacional ACPF para los estados puramente electrónicos para construir el Hamiltoniano efectivo. La diagonalización de este Hamiltoniano efectivo para cada geometría molecular nos proporcionará las energías de los estados de estructura fina del hamiltoniano total. Hacemos énfasis en que, a la fecha, no existen resultados experimentales con los cuales comparar los resultados teóricos.

Bibliografía

- (1) A. Kramida; Yu. Ralchenko; J. Reader y and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2022, January 13]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2021.
- (2) Dolg, M. y Cao, X. *Chemical reviews* **2012**, *112*, 403-480.
- (3) Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*; John wiley & sons: 2017.
- (4) Szabo, A. y Ostlund, N. S., *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*; Courier Corporation: 2012.
- (5) Boys, S. F. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1950**, *200*, 542-554.
- (6) San-Fabián, E. *Ampliación de Química Cuántica* **2011**.
- (7) Bort, J. A., *Química teórica y computacional*; Publicacions de la Universitat Jaume I: 2001; vol. 2.
- (8) Bahena, M. C. E., *Estudios ab initio y de la teoría de funcionales de densidad de los primeros tres estados magnéticos del cúmulo Li_{55}^+* ; Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Morelos: 2019.
- (9) Roos, B. O.; Taylor, P. R. y Sigbahn, P. E. *Chemical Physics* **1980**, *48*, 157-173.
- (10) Langhoff, S. R. y Davidson, E. R. *International Journal of Quantum Chemistry* **1974**, *8*, 61-72.
- (11) Krisiloff, D. B. y Carter, E. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 7710-7717.

- (12) Gdanitz, R. J. y Ahlrichs, R. *Chemical physics letters* **1988**, *143*, 413-420.
- (13) Huzinaga, S. *Canadian journal of chemistry* **1995**, *73*, 619-628.
- (14) Stevens, W. J.; Basch, H. y Krauss, M. *The Journal of chemical physics* **1984**, *81*, 6026-6033.
- (15) Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H. y Jasien, P. G. *Canadian Journal of Chemistry* **1992**, *70*, 612-630.
- (16) Cundari, T. R. y Stevens, W. J. *The Journal of chemical physics* **1993**, *98*, 5555-5565.
- (17) Pritchard, B. P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibson, T. D. y Windus, T. L. *Journal of Chemical Information and Modeling* **2019**, *59*, PMID: 31600445, 4814-4820.
- (18) Griffith, J. y Orgel, L. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1957**, *11*, 381-393.
- (19) Bauschlicher Jr, C. W. y Roos, B. O. *The Journal of chemical physics* **1989**, *91*, 4785-4792.
- (20) Ramirez-Sohs, A. y Daudey, J. *The Journal of chemical physics* **2004**, *120*, 3221-3228.
- (21) Ramirez-Sohs, A.; Poteau, R.; Vela, A. y Daudey, J. *The Journal of chemical physics* **2005**, *122*, 164306.
- (22) Ramirez-Sohs, A.; Poteau, R. y Daudey, J. *The Journal of chemical physics* **2006**, *124*, 034307.
- (23) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R. y Schütz, M. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 242-253.