



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Caracterización de Interacciones Químicas mediante el Integrando de Intercambio K_{ij}

TESIS
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA

PRESENTA:
CIPRIANO ARIEL GONZÁLEZ TREJO

DIRECTOR DE TESIS
DR. MINHUY HÔ

CUERNAVACA, MORELOS

JUNIO, 2021

Para mis abuelos, Cipriano y Guadalupe.
Tengo presente el recuerdo de mi infancia,
cuando la meta estaba más allá de los límites,
empezando por recortes de letras para escribir.

Agradecimientos

Al Doctor Minhuy, por su paciencia y comprensión, piezas clave de este trabajo. Agradezco sus enseñanzas, tanto académicas como personales.

A los Profesores Investigadores que conformaron el Jurado Revisor de esta tesis: Doctora Margarita I. Bernal-Uruchurtu, Doctor Ramón Hernández-Lamoneda y Doctor Julio Manuel Hernández-Pérez. Agradezco profundamente sus invaluable comentarios, así como el tiempo dedicado a la lectura del escrito y la explicación de las dudas que surgieron en el camino.

A Concepción y Amos, mis padres. Definitivamente, sin su apoyo, esto no sería posible.

A mis amigas, Angelica, Mariana y Yeni, que son el mejor soporte emocional en tiempos donde el código no compila.

A León, Karem y Anthoni, por compartir sus experiencias profesionales, que más de una vez me sacaron de apuros.

Índice general

1	Introducción	1
2	Antecedentes	2
2.1	Corrección cuántica a la repulsión coulombica	7
2.2	El integrando de intercambio	7
2.3	Objetivo y justificación	9
3	Metodología	10
3.1	Construcción de mapas	10
3.1.1	Prototipos	13
3.1.2	Sistemas moleculares	13
3.2	Antecedentes del enlace de halógeno	14
3.2.1	Hueco σ	15
3.2.2	Definición del enlace de halógeno	16
4	Resultados	20
4.1	Prototipos	20
4.1.1	Interacción entre primitivas de tipo s	22
4.1.2	Interacción entre primitivas de tipo p_z	24
4.1.3	Interacción entre primitivas de tipo s y p_z	27
4.2	Sistemas moleculares	37
4.2.1	Molécula de hidrógeno	38
4.2.2	Dímero de helio	39
4.2.3	Hidruro de litio	41
4.2.4	Molécula de nitrógeno	46
4.2.5	Molécula de flúor	49
4.2.6	Enlace de halógeno: HF–ClF	52
5	Conclusiones y perspectivas	61
A	SAPT/DFT	63
A.1	Evaluación de la energía de interacción	63
A.2	La expansión de polarización	63

A.2.1	Los términos de la expansión de polarización	67
B	Integral bielectrónica	69
B.1	Teorema del producto de dos gaussianas	69
B.2	Polinomios de Rys	73
B.3	Integración de la función de Boys	78
B.3.1	Expansión en serie de Taylor de la función de Boys	78
B.3.2	Relaciones de recurrencia	79
B.3.3	Expansión de la función de Boys	80
B.3.4	Evaluación de la función de Boys	81
B.4	Valores esperados	82
B.4.1	Desarrollo computacional	82
	Bibliografía	85

CAPÍTULO 1

Introducción

La energía de intercambio es una cantidad curiosa, debido al crecimiento de su importancia en la química teórica en particular, su papel en la teoría de los funcionales de la densidad, y al reto que ha significado su interpretación desde su presentación en el formalismo de Hartree-Fock. Hasta antes de la introducción de una función de onda antisimétrica en el método de Hartree, mediante el determinante de Slater, y teniendo entonces la aparición del operador de Fock, no hubo anticipación alguna de su existencia.

En la literatura podemos encontrar varios comentarios interesantes, tales como “el intercambio debe ser considerado como la corrección cuántica a la repulsión electrónica clásica”, o bien, “no hay una interpretación física clásica para la energía de intercambio”. Sin embargo, existen pocos trabajos que relacionen a este tipo de repulsión electrónica con conceptos familiares de la química, particularmente, con el enlace químico.

Pretendemos presentar un primer paso en el estudio de las características locales del integrando de intercambio, que a pesar de provenir de un operador no local, nos permite conocer su comportamiento en diferentes regiones de interacción a lo largo del eje de enlace.

Las primeras secciones de este trabajo se enfocan en la obtención de las expresiones matemáticas del método Hartree-Fock, donde aparece la integral de intercambio, así como a exponer las características del integrando de intercambio, y plantear la interpretación topológica de sus mapas. Posteriormente abordamos las consideraciones para construir dichos mapas, que nos permiten identificar patrones en su topología para nuestros sistemas de estudio, que son moléculas típicas en la química. Así también, exploramos un caso más allá del enlace covalente: el enlace de halógeno, un área teórica todavía muy activa. Como ejemplo concreto, tomamos la interacción intermolecular del dímero HF-ClF. Con el fin de tener una mejor comprensión sobre el caso de interés, escribimos un apartado con información sobre este tipo de interacción.

La parte más atractiva de este trabajo, sin duda, se encuentra en los resultados, donde el lector puede observar que, utilizando las herramientas de las secciones anteriores, puede identificar características propias de cada una de las interacciones examinadas. Por último, y como trabajo complementario, en la sección de Apéndices encontrará una recopilación del material utilizado en la implementación de ERI, un programa escrito en C++11 que evalúa las integrales de repulsión electrónica, en especial, la integral de intercambio. Así como un breve desarrollo de la teoría de perturbaciones adaptada por simetría, SAPT. Estas últimas secciones son piezas clave para el trabajo presente, cuyo uso se identificará a razón del avance en la lectura.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

En esta sección el lector encontrará información sobre el origen de la integral de intercambio, su aparición en el método Hartree-Fock a través del empleo de una función de onda antisimétrica, así como una recopilación de datos relevantes que conocemos de ésta. Proseguimos con las propiedades del integrando de intercambio que nos permiten contar con una interpretación de su comportamiento local en los mapas.

Partimos con el método Hartree-Fock, que brinda soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para átomos polielectrónicos y moléculas, mediante un procedimiento iterativo de resolución de ecuaciones integro-diferenciales. Éste sustituye el problema de muchos electrones con el de un electrón, que interactúa con una distribución de carga promedio obtenida a través del resto de los electrones del sistema.

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

En adelante, la principal referencia es el tercer capítulo de Szabo y Ostlund [1], que a pesar de su grado de dificultad, ha sido propuesta debido al extenso contenido que desarrollan sus autores, desde conocimientos elementales hasta conceptos complejos de la química cuántica.

El operador hamiltoniano electrónico, $\mathcal{H}_{\text{elec}}$, actúa sobre una función de onda que describe el movimiento de los electrones, un orbital espacial $\psi(\mathbf{r})$, ya que éste se encuentra en función de sus posiciones y en dependencia de las coordenadas nucleares, al considerar la aproximación de Born-Oppenheimer. No obstante, un electrón no estará completamente definido hasta que no sea descrita su propiedad de espín. Douglas Hartree propuso que para describir una colección de N electrones, se puede escribir la función de onda como el producto de funciones monoeléctricas, es decir, de espín orbitales, al que denominó producto Hartree:

$$\Psi^{\text{PH}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)$$

donde la coordenada \mathbf{x} del espín orbital está compuesta por el producto entre la parte espacial, $\psi(\mathbf{r})$, y de espín, $\alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$.

La aportación de Vladimir Fock al método de Hartree aparece en la antisimetrización de Ψ^{PH} , pues éste no considera la indistinguibilidad de los electrones. Se le aplica el operador de permutación, asegurando que al intercambiar electrones entre espín orbitales, la función únicamente cambie de signo.

Por su parte, John Slater introdujo una herramienta matemática mediante la que se satisface la necesidad de antisimetría de la función de onda, el determinante de Slater, Ecuación 2.1. Cada columna corresponde a un espín orbital y cada fila, a las coordenadas espaciales y de espín de un electrón del sistema. Éste cumple las reglas de cualquier determinante, en consecuencia, si dos filas o columnas son idénticas, éste se vuelve cero, lo que físicamente interpretamos mediante el principio de exclusión de Pauli, que obliga a dos electrones del mismo espín a no tener los

cuatro mismos números cuánticos, es decir, un espín orbital no puede estar ocupado por más de un electrón.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\cdots\chi_k(x_N)\rangle \quad (2.1)$$

de esta manera, la distribución de electrones con el mismo espín está ligada, propiedad que será bastante útil en el desarrollo de esta tesis. En cambio, no está correlacionada la distribución de electrones de diferente espín. Hartree-Fock es una descripción monodeterminantal, ya que únicamente utiliza un determinante de Slater en la construcción de la función de onda.

Evaluamos el valor esperado de la energía como:

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \quad (2.2)$$

tal que h está relacionado con los valores promedio de la energía cinética de un electrón, así como con su energía de atracción con los núcleos. En tanto que $\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle$ corresponde a los términos de repulsión electrónica. Escribimos la expresión de las integrales anteriores:

- o integral monoeléctronica:

$$\langle i | h | i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i^*(x_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_i(x_1) dx_1$$

- o integrales bielectrónicas:

$$\langle ij | ij \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) dx_1 dx_2$$

$$\langle ij | ji \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(x_1) \chi_i(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.3)$$

Con la Ecuación 2.2 podemos obtener cualquier valor esperado de la energía, no obstante, únicamente estamos interesados en el valor de la energía más baja, de modo que realizamos una minimización, utilizando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. Imponemos la restricción de ortonormalidad de los espín orbitales, $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$, y consideramos a la energía como funcional de éstos, $E_0[\{\chi_i\}]$.

Entonces, escribimos:

$$\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = E_0[\{\chi_i\}] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} (\langle i|j \rangle - \delta_{ij})$$

donde hemos colocado a \mathcal{L} como funcional de los espín orbitales y reacomodado la restricción a $\langle i|j \rangle - \delta_{ij} = 0$. ϵ_{ji} es un conjunto de multiplicadores de Lagrange, de una matriz hermitiana.

Para obtener el mínimo de E_0 requerimos minimizar a \mathcal{L} , de manera que aplicamos variaciones infinitesimales, δ , sobre los espín orbitales, y el resultado lo igualamos a cero, así:

$$\delta \mathcal{L} = \delta E_0 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \delta \langle i|j \rangle = 0$$

ya que δ_{ij} es una constante, por lo que resulta en cero al aplicarle una variación.

Es momento de aplicar la variación δ a cada espín orbital. Tomando la Ecuación 2.2:

$$\begin{aligned} \delta E_0 &= \sum_{i=1}^N \langle \delta \chi_i | h | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h | \delta \chi_i \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \delta \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \delta \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \delta \chi_j \rangle \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle + \langle \chi_i \delta \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \delta \chi_j \chi_i \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \delta \chi_i \rangle \end{aligned}$$

notemos que $\langle \chi_i | h | \delta \chi_i \rangle^* = \langle \delta \chi_i | h | \chi_i \rangle$, y en la suma doble $\langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \delta \chi_i \chi_j \rangle$, considerando que $\langle ij|kl \rangle = [ik|jl]$ y $[ik|jl] = [ki|jl]$, mientras el resto de las integrales son su conjugado. Al sumar las integrales idénticas, el producto por $1/2$ se cancela. Respecto a la segunda suma doble, a diferencia de la anterior, $\langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \delta \chi_i \rangle$.

Reescribimos:

$$\delta E_0 = \sum_{i=1}^N \langle \delta \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \right) + \text{cc}$$

el término cc es el complejo conjugado mencionado de cada suma.

Con las variaciones δ aplicadas a la segunda suma de $\delta \mathcal{L}$, obtenemos:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \delta \langle \chi_i | \chi_j \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \langle \chi_j | \delta \chi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji}^* \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle^* \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \text{cc} \end{aligned}$$

nuevamente, cc es el complejo conjugado.

Utilizando los resultados anteriores, volvemos a escribir la variación de \mathcal{L} :

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \langle \delta \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + cc \quad (2.4)$$

Con $\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle$ definimos al operador de Coulomb:

$$\mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.5)$$

al aplicar el operador $\mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1)$ a $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ debemos conocer dicho espín orbital solamente en el conjunto de coordenadas \mathbf{x}_1 , y con la evaluación de la integral correspondiente a $\chi_j(\mathbf{x}_2)$, obtenemos un número multiplicado por $\chi_i(\mathbf{x}_1)$. El operador de Coulomb es un operador local.

En tanto, con $\langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle$ escribimos la expresión del operador de intercambio:

$$\mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (2.6)$$

éste está relacionado con la Ecuación 2.3. Operando $\mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1)$ sobre $\chi_i(\mathbf{x}_1)$, obtenemos una integral de la que forma parte este espín orbital, siendo también necesario conocer a χ_i en todo el dominio de evaluación de \mathbf{x}_2 . Como resultado tenemos el producto entre dicha integral y $\chi_j(\mathbf{x}_1)$. El operador de intercambio es un operador no local.

Reemplazamos en la Ecuación 2.4:

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \delta \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left[h(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^N (\mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1)) \chi_i(\mathbf{x}_1) - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \chi_j(\mathbf{x}_1) \right] d\mathbf{x}_1 + cc = 0$$

hemos factorizado la suma sobre i y desarrollado la integral correspondiente al espín orbital que tiene la variación infinitesimal. Dejamos fuera al complejo conjugado.

$\delta \chi_i^*(\mathbf{x}_1)$ es una cantidad arbitraria, por lo que podemos elegirla tal que los términos dentro de los corchetes sean cero para toda i , así:

$$\left[h(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^N \mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1) \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Definimos el operador de Fock como:

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^N \mathcal{J}_j(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1)$$

donde el problema de muchos electrones se ha reducido a un problema de un electrón.

Hemos llegado a la expresión que permite obtener el mínimo de la energía. Se muestra que los espín orbitales pueden mezclarse sin cambiar el valor esperado de E_0 :

$$f|\chi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} |\chi_j\rangle$$

Para finalizar esta sección del formalismo de Hartree-Fock, reescribimos la Ecuación 2.2, empleando las definiciones de los operadores asociados a las integrales de un electrón, y dos electrones, Ecuaciones 2.5 y 2.6:

$$E_0 = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}) \quad (2.7)$$

De la integral de intercambio, en la Ecuación 2.3, factorizamos la parte de espín e integramos, permitiendo que solamente la dependencia con la parte espacial quede dentro de la integral a evaluar, y obtenemos:

$$\langle \mathcal{K}(r_1, r_2) \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi_i^*(r_1)\psi_j(r_1)\psi_j^*(r_2)\psi_i(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 = \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{ij}(r_1)\rho_{ij}(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.8)$$

donde denominamos al traslape $\psi_i^*(r)\psi_j(r)$ como densidad de intercambio, ρ_{ij} . En secciones posteriores notaremos que tal producto no está restringido a valores positivos o cero, motivo por el que se dice que el intercambio no cuenta con una interpretación física clásica [1].

En la literatura encontramos trabajos que abordan a la integral de intercambio, destacando información que será útil para el desarrollo de esta tesis. En las siguientes líneas citamos la información que encontramos más valiosa.

Roothaan [2] mostró que $0 \leq \langle \mathcal{K} \rangle \leq \langle \mathcal{J} \rangle$, así pues, los valores esperados para ambos tipos de repulsión electrónica poseen carácter positivo [2, 3]. Notemos que también señala al intercambio como una menor contribución energética comparada con la coulombica, por lo que es considerado como una corrección a la repulsión clásica [4]. De esta manera, a pesar de su magnitud, $\langle \mathcal{K} \rangle$ es un efecto de corto alcance [5, 6] relevante para la descripción de interacciones químicas.

El intercambio es la repulsión entre electrones del mismo espín, debido a que su origen, el determinante de Slater, proporciona correlación entre electrones paralelos, es decir, correlación electrónica estática, mediante el hueco de Fermi [4, 7].

Dentro de la teoría de los funcionales de la densidad, el intercambio canónico de Hartree-Fock tiene un papel prominente en la evaluación de la energía de intercambio perteneciente a la familia de los funcionales de tipo híbrido, propuestos por Becke [8]. Éstos emplean una parte de la energía exacta de intercambio de Hartree-Fock para aproximarse al verdadero funcional.

2.1 Corrección cuántica a la repulsión coulombica

Por mera inspección, mediante la Ecuación 2.7 podemos asignar los componentes del valor esperado de energía de un sistema, solamente conociendo los espín orbitales incluidos en el determinante que lo describe.

Consideremos un sistema con dos espín orbitales que no son idénticos en su parte espacial, esquemáticamente mostrados en la Figura 2.1, tales electrones pueden estar asociados a espines paralelos o antiparalelos.



$$\langle E_0 \rangle = \langle h_1 \rangle + \langle h_2 \rangle + \langle \mathcal{J}_{12} \rangle \quad \langle E_0 \rangle = \langle h_1 \rangle + \langle h_2 \rangle + \langle \mathcal{J}_{12} \rangle - \langle \mathcal{K}_{12} \rangle$$

Figura 2.1: Componentes de $\langle E_0 \rangle$ en sistema de dos electrones.

En ambos casos aparecen los términos correspondientes a la integral monoeléctronica, $\langle h_1 \rangle + \langle h_2 \rangle$, además de la repulsión coulombica clásica, $\langle \mathcal{J}_{12} \rangle$, los cuales son los necesarios en el sistema con electrones de diferente espín. No obstante, se añade otro al contar con electrones del mismo espín, el intercambio, $\langle \mathcal{K}_{12} \rangle$. A pesar de tener el mismo número de electrones, notemos que con electrones paralelos, el valor esperado de la energía disminuye, debido al intercambio, sin importar que su magnitud sea menor respecto a la repulsión electrónica.

2.2 El integrando de intercambio

En secciones anteriores hemos mencionado que el operador de intercambio es un operador no local, debido a la necesidad de evaluar la función χ_i en todo el dominio de integración, como observamos en la Ecuación 2.6. A pesar de esto, su integrando es completamente local, ya que para su evaluación únicamente requerimos conocer el producto de las funciones ψ_i y ψ_j en las coordenadas de los puntos \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 . De esta manera, la integral de intercambio proporciona un comportamiento global, mientras que el integrando, de manera local.

Tomamos el integrando de la Ecuación 2.8, y escribimos:

$$K_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} = \frac{\rho_{ij}(\mathbf{r}_1)\rho_{ij}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \quad (2.9)$$

A partir de esta sección, haremos referencia al integrando de intercambio como K_{ij} , en tanto que si tratamos de la integral de intercambio, se mostrará con notación de valor esperado.

Escribimos K_{ij} como el producto de dos densidades de intercambio, ρ_{ij} , evaluadas en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , ponderado por la inversa de la distancia r_{12} . Puesto que el denominador siempre es un número positivo, nos enfocamos en el numerador para conocer el carácter del integrando.

A diferencia de una densidad con la que habitualmente trabajamos, determinada por el cuadrado de una función ψ_i , la densidad de intercambio está representada mediante el producto de las funciones ψ_i y ψ_j . Como consecuencia, y debido a que las funciones pueden comportarse de manera distinta en el mismo punto de evaluación, no obtendremos únicamente cantidades positivas o cero, sino también negativas. Una probabilidad negativa de encontrar una partícula en algún punto en el espacio, carece de interpretación física.

El carácter del integrando de intercambio depende del número de evaluaciones con signo positivo de las funciones en su numerador. De tal manera que $K_{ij} > 0$ con el producto de un número par de evaluaciones positivas, mientras que si es un número impar, $K_{ij} < 0$. En caso de que alguna evaluación de las funciones sea cero, $K_{ij} = 0$.

La Ecuación 2.7 muestra la sobreestimación de la repulsión electrónica clásica, debido a que el efecto global de $\langle \mathcal{K} \rangle$ es actuar como su corrección, es decir, disminuyéndola, al ser una cantidad siempre positiva. No pretendemos expresar que $\langle \mathcal{J} \rangle$ está calculada de forma incorrecta, simplemente lo denotamos de esta manera para representar la necesidad de reducir su magnitud, desde la óptica del integrando de intercambio. Por otro lado, de manera local, K_{ij} puede presentarse como una cantidad negativa, dándonos paso a explorar regiones en las que la repulsión coulombica esté subestimada.

Analizamos el efecto del carácter de K_{ij} sobre la densidad electrónica, relacionando las regiones con sobreestimaciones y subestimaciones de la repulsión electrónica clásica con sectores en los que debe incrementarse o disminuir la concentración de electrones. De esta manera, K_{ij} sugiere un flujo de electrones de una región de interacción, a lo largo del eje de enlace, a otra. Si bien, en la serie de sistemas moleculares típicos de la química que estudiamos, no tenemos cambios estructurales que nos permitan observar la diferencia en el comportamiento del integrando de intercambio, esta información resultará útil en la sección del caso concreto, el enlace de halógeno, al mostrar la variación angular del dímero utilizado.

Registramos la interpretación de los valores de K_{ij} , según su carácter, en la Tabla 2.1, así como la topología correspondiente que observaremos en los mapas. Ésta es de suma importancia en la caracterización de las interacciones químicas que presentamos.

	J_{ij}	$J_{ij} - K_{ij}$	$\rho_{\text{electrónica}}$	Topología
K_{ij}^+	Sobreestimada	Disminuye	Incrementa	Máximo/Montaña
K_{ij}^-	Subestimada	Incrementa	Disminuye	Mínimo/Cuenca
K_{ij}^0	Bien estimada	J_{ij}	Bien estimada	Canal

Tabla 2.1: Efecto de K_{ij} sobre la repulsión clásica, energía y densidad electrónica, además del comportamiento de su topología, según el carácter que adopta.

2.3 Objetivo y justificación

El intercambio ha tomado un papel relevante en varias áreas de la química computacional, debido a que resulta esencial para el entendimiento de la correlación electrónica en la formación de enlaces, sin embargo, no cuenta con una interpretación física clásica que permita comprender su comportamiento para así relacionarlo con conceptos químicos típicos.

En este sentido, pretendemos aportar información que promueva el entendimiento de su elusivo integrando, en una serie de moléculas, al explorar regiones descritas por la función:

$$K_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} = \frac{\rho_{ij}(\mathbf{r}_1)\rho_{ij}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}$$

mediante un conjunto de programas en C++11 que permitan evaluar:

- funciones primitivas en el cálculo de orbitales moleculares.
- al integrando de intercambio, K_{ij} , en:
 - prototipos.
 - moléculas.
- la integral de intercambio, $\langle \mathcal{K} \rangle$.

y graficando los mapas correspondientes en Mathematica.

De esta manera, relacionaremos la topología de los mapas del integrando de intercambio con cada tipo de interacción química presente en las moléculas propuestas, caracterizándolas por medio de éste.

CAPÍTULO 3

Metodología

En este apartado se encuentran las consideraciones que tomamos al evaluar a K_{ij} , así como la forma en la que construimos los mapas que utilizamos para la caracterización de cada interacción que planteamos. Al contar con los resultados de los sistemas moleculares típicos, añadimos otro tipo de interacción de interés en la química teórica, el enlace de halógeno, por lo que dentro de esta sección también escribimos una sección dedicada a su revisión bibliográfica. Como material complementario, referenciamos al contenido de los Apéndices de esta tesis, en los que abordamos el esquema de SAPT, y las herramientas matemáticas necesarias para la evaluación de las integrales de repulsión electrónica, en especial, de la integral de intercambio.

3.1 Construcción de mapas

El integrando de intercambio es una función de seis dimensiones, que escribimos como el producto entre las densidades de intercambio $\rho_{ij}(\mathbf{r}_1)$ y $\rho_{ij}(\mathbf{r}_2)$, ponderado por la distancia r_{12} .

$$K_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} = \frac{\rho_{ij}(\mathbf{r}_1)\rho_{ij}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \quad (3.1)$$

a su vez, cada densidad de intercambio es el producto de los orbitales moleculares ψ_i y ψ_j . Éstos se modelan a través de una combinación lineal de funciones primitivas centradas en \mathbf{R}_A , que suele coincidir con las coordenadas de los núcleos.

$$\chi_i(\mathbf{r}; \alpha, \mathbf{R}_A, l_A) = (x - x_A)^{l_{Ax}} (y - y_A)^{l_{Ay}} (z - z_A)^{l_{Az}} \exp[-\alpha \|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A\|^2] \quad (3.2)$$

éstas se conocen como GTO (Gaussian Type Orbital). Una función primitiva está compuesta por sus partes angular y radial. En el primer término aparecen los valores angulares cartesianos, l_x , l_y y l_z , tal que su suma es un número entero que describe el tipo de función empleada, mientras que el segundo cuenta con el argumento del exponencial, α , que indica el grado de extensión de la misma.

Las interacciones que se estudian en este proyecto están relacionadas con el traslape frontal σ , a lo largo de la distancia internuclear, entre los orbitales de los átomos A y B de la Figura 3.1, por lo que alineamos a éstos sobre el eje z y los componentes del resto de los ejes son despreciados, de tal forma que $x_1 = x_2 = y_1 = y_2 = 0$. Así, reducimos a dos el número de dimensiones del integrando de intercambio.

Reescribimos la Ecuación 3.1 respecto a z :

$$K_{ij}(z_1, z_2) = \frac{\psi_i^*(z_1)\psi_j(z_1)\psi_j^*(z_2)\psi_i(z_2)}{z_{12}} = \frac{\rho_{ij}(z_1)\rho_{ij}(z_2)}{z_{12}} \quad (3.3)$$

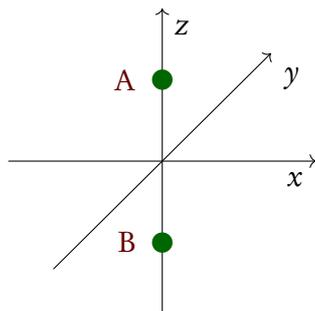


Figura 3.1: Centros A y B en las coordenadas R_A y R_B , respectivamente. Alineamos el camino internuclear sobre el eje z del sistema de coordenadas cartesianas.

de manera similar, la Ecuación 3.2:

$$\chi_i(z; \alpha, z_A, l_{Az}) = (z - z_A)^{l_{Az}} \exp[-\alpha(z - z_A)^2] \quad (3.4)$$

Para la evaluación del integrando de intercambio se requiere proporcionar la coordenada (z_1, z_2) sobre los ejes z_1 y z_2 , en un intervalo dado. Éstos están orientados como se muestra en la Figura 3.2a, permitiendo obtener un mapa con la forma general de la Figura 3.2b, donde identificamos seis regiones con sus correspondientes aportaciones a lo largo del eje internuclear. Las regiones D_A y D_B tienen contribuciones únicamente de la parte trasera de los centros A y B, respectivamente. $D_A D_B$ de ambas partes exteriores. En tanto, las tres zonas restantes tienen una característica en común, y es que están relacionadas con aportaciones del camino entre A y B. $D_A E$ también tiene contribuciones detrás del centro A; $D_B E$, detrás del centro B; E, por su parte, solamente tiene participación del camino internuclear.

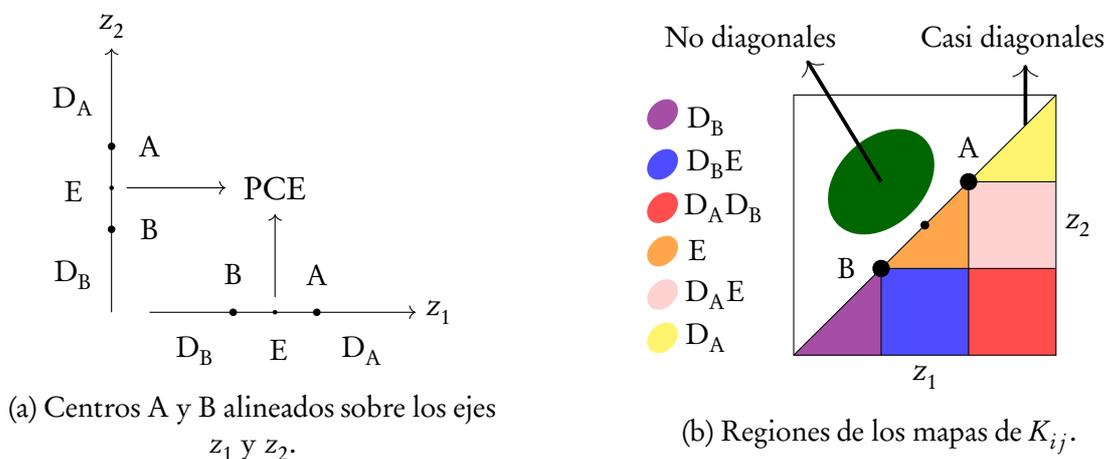


Figura 3.2: Construcción de mapas del integrando de intercambio. PCE es Punto Crítico de Enlace, detrás de cada átomo (D) y la región de enlace (E).

En el mapa de la Figura 3.2b no formamos una región con elementos diagonales, pero sí una línea casi diagonal, debido a que, en la Ecuación 3.3, ponderamos al numerador con la distancia z_{12} , y si ésta es nula, el resultado tiende a infinito. Con el fin de evitar esta situación, colocamos un umbral $\epsilon = 1 \times 10^{-7} a_0$, donde a_0 es el radio de Bohr. El mapa es completamente

simétrico respecto a la línea de los elementos casi diagonales, de manera que, para la descripción topológica de éste, es suficiente con utilizar el triángulo inferior.

Escribimos un programa en C++11 que evalúa funciones primitivas con la forma de la Ecuación 3.4, y que empleamos en 3.3, al construir $\psi(z)$ mediante una combinación lineal de $\chi(z)$. Implementando el siguiente algoritmo general, obtenemos en cada punto a K_{ij} , y graficamos el mapa en un intervalo que permita observar la interacción entre las funciones de cada átomo.

Algoritmo

Sea (z_1, z_2) la coordenada de evaluación de K_{ij} dentro del intervalo $[Z_1, Z_2]$, donde Z_1 es de carácter negativo, y Z_2 , positivo. Los componentes de ésta varían en una cantidad dz , siendo la distancia que los separa, y mayor al umbral $\epsilon = 1 \times 10^{-7} a_0$. numPasos es la cantidad de evaluaciones a realizar, que está dado por el número de unidades que cubre el mapa entre dz .

```

 $z_1 = Z_1$ 
 $z_2 = Z_1$ 
 $\text{numPasos} = \frac{Z_2 - Z_1}{dz}$ 
for  $i = 0, \text{numPasos}$  do
  for  $j = 0, \text{numPasos}$  do
    if  $(\|z_1 - z_2\| < \epsilon)$  then
       $z_2 += dz$ 
      continue
    end if
    Evaluar  $K_{ij}$ 
     $z_2 += dz$ 
  end for
   $z_2 = Z_1$ 
   $z_1 += dz$ 
end for

```

Al seleccionar algún elemento en la coordenada (z_1, z_2) , basta con trazar dos líneas hacia la superficie casi diagonal para observar la sección de ésta en la que se encuentra cada una de las contribuciones, y así analizar el comportamiento del integrando de intercambio en el intervalo que contiene a los centros A y B, como se ilustra en la Figura 3.3.

A medida que (z_1, z_2) se aleja de la línea asociada a elementos casi diagonales, el numerador de K_{ij} incrementa de magnitud, sin causar alguna peculiaridad en la topología de los mapas, más que disminuir la magnitud del integrando. En el otro extremo, al acercarse (z_1, z_2) a la sección casi diagonal, la distancia entre los puntos de evaluación disminuye, por lo que el denominador decae rápidamente, de tal forma que un número multiplicado por el inverso de un número pequeño, es decir, un número grande, resulta en K_{ij} de alta magnitud, lo que justifica la aparición de máximos muy pronunciados sobre el área casi diagonal.

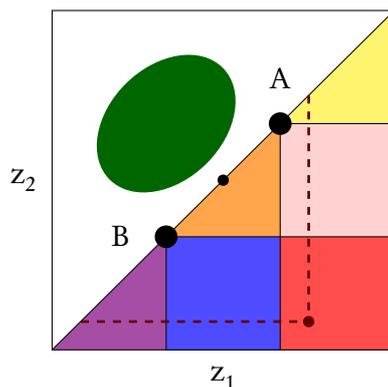


Figura 3.3: El elemento en (z_1, z_2) se encuentra dentro de la región $D_A D_B$, y tiene una primer contribución cerca del centro A, mientras que la segunda, se posiciona lejos de B.

3.1.1 Prototipos

En este punto del trabajo contamos con la manera de obtener los mapas del integrando de intercambio. Proseguimos con el desarrollo de prototipos que emplearemos como vocabulario básico, a través de funciones primitivas en fase y fuera de, centradas en las coordenadas los núcleos A y B, de tipo s, con $l_z = 0$ y p_z , con $l_z = 1$. El orden es el siguiente:

- $s \pm s$
- $p_z \pm p_z$
- $s \pm p_z$

A fin de observar cambios en la topología de los mapas del integrando, realizamos tres variaciones en las primitivas:

- Reducir la distancia entre los centros.
- Incrementar la distancia entre los centros.
- Aumentar el tamaño de las funciones primitivas de un centro.

Mediante este análisis obtuvimos un compendio de mapas del integrando de intercambio con características particulares en su topología. Éste es una herramienta valiosa en el análisis del comportamiento de K_{ij} en sistemas moleculares donde la interacción entre los átomos es, principalmente, mediante orbitales de tipo s y/o p_z .

3.1.2 Sistemas moleculares

Como siguiente paso, llevamos los conocimientos adquiridos en las secciones anteriores hacia el análisis de sistemas moleculares. Inicialmente trabajamos con una serie de moléculas diatómicas típicas en la química, por lo que, de antemano conocemos el tipo de interacción química que existe entre sus átomos. Éstas se encuentran la Tabla 3.1.

La información para la construcción de los orbitales moleculares, es decir, para la evaluación de las funciones primitivas, se obtiene del archivo wfn, y éste, a su vez, de un cálculo cuántico. Debido a que la manera de abordar los mapas es por medio de los resultados obtenidos en los prototipos, es conveniente mantener a los sistemas con un número reducido de orbitales moleculares, al menos hasta observar su correspondencia. Entonces, el nivel de teoría empleado es Hartree-Fock y MP2, con base mínima.

Interacción química	Molécula
Covalente	H ₂ , N ₂ , F ₂
No enlace	He ₂
Iónico	LiH

Tabla 3.1: Serie de moléculas a analizar desde K_{ij} . Estructuras tomadas de [9].

Posteriormente, al contar con los resultados de dichas moléculas, incorporamos una interacción química más para ser estudiada desde el punto de vista del integrando de intercambio, el enlace de halógeno. A diferencia de los sistemas moleculares típicos en la química, necesitamos realizar una revisión bibliográfica sobre este tipo de interacción, y así documentar la información que conocemos en este campo aún bastante activo dentro de la química teórica. Escribimos los antecedentes que apreciamos más interesante en la siguiente sección.

3.2 Antecedentes del enlace de halógeno

Para la década de los noventa, se tenía registro de preferencias en la direccionalidad de interacciones que involucran átomos de halógeno en enlaces de tipo C-X, dentro de moléculas orgánicas, a los que se acercan entidades con exceso o deficiencia de densidad electrónica. Dicha característica fue estudiada por Brinck *et al.* [10] mediante el análisis del potencial electrostático, $V(\mathbf{r})$, que rodea a los enlaces carbono-halógeno.

$V(\mathbf{r})$ es el potencial coulombico en algún punto \mathbf{r} en el espacio que rodea una distribución de carga, que podemos medir experimentalmente y definimos como:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{\|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}\|} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r}' - \mathbf{r}\|} d\mathbf{r}' \quad (3.5)$$

para un sistema de núcleos y electrones.

Al encontrarse aislados y en estado basal, los átomos tienen una distribución de carga esféricamente simétrica. Por lo que, en la Ecuación 3.5 aparece únicamente el primer término, donde Z_A es la carga del núcleo A localizado en \mathbf{R}_A . Éste será positivo para cualquier \mathbf{r} .

En la unión covalente de un átomo con otro se producen fluctuaciones en la densidad electrónica del sistema, $\rho(\mathbf{r}')$, ésta incrementa en la región de enlace, y disminuye fuera, Figura

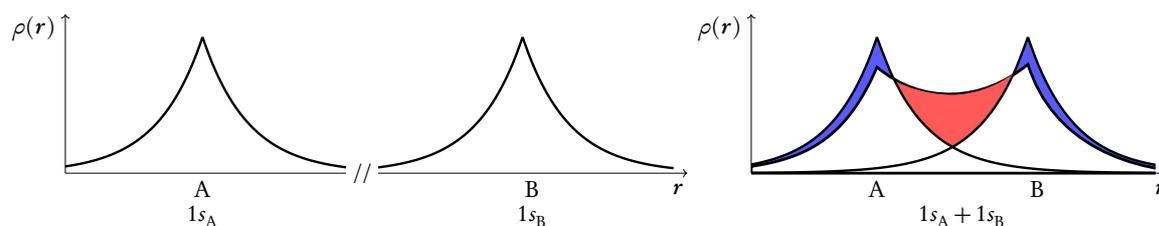


Figura 3.4: Dos funciones de tipo $1s$. A la izquierda, A y B se encuentran aislados. A la derecha se ilustra la pérdida (azul) y ganancia (rojo) de densidad electrónica cuando ambos interactúan.

3.4. La distribución de carga se vuelve anisotrópica [11] y $V(r)$ también puede ser negativo. Aparece el segundo término de la Ecuación 3.5.

Brinck *et al.* [10] emplearon estas variaciones en la densidad electrónica para estudiar su serie de moléculas con halógenos, demostrando que el potencial electrostático es adecuado para abordar la direccionalidad en la interacción no covalente con nucleófilos o electrófilos.

3.2.1 Hueco σ

Politzer *et al.* [12] continuaron el estudio de dichas interacciones no covalentes. Definieron al enlace de halógeno como un análogo del enlace de hidrógeno, no obstante, en éste interaccionan direccionalmente una molécula, en la que aparece la unión covalente con un átomo halógeno, y un sitio de potencial electrostático negativo en otra molécula. Sugirieron denominar hueco σ a la región positiva de $V(r)$ sobre la parte externa del eje de R–X.

La configuración electrónica de la capa de valencia de un halógeno es $ns^2, np_x^2, np_y^2, np_z^1$. En la formación de una molécula diatómica homonuclear de este grupo, los lóbulos internos de np_z de ambos átomos, interactúan, mientras que los externos quedan con deficiencia de densidad electrónica, así, el potencial electrostático es positivo, Figura 3.5.

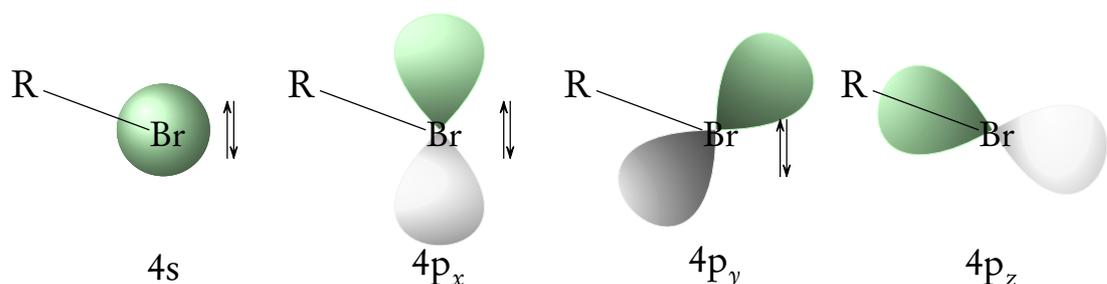


Figura 3.5: Con la interacción covalente R–Br, observamos el hueco σ mediante el potencial electrostático positivo sobre el lóbulo externo de $4p_z$. Adaptación de [13].

Por su parte, en los lóbulos de np_x y np_y de ambos átomos, no disminuye la densidad electrónica, lo que forma un anillo de potencial electrostático negativo que rodea al hueco σ .

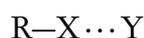
La utilidad de este concepto no se limita a moléculas que incluyen átomos de la familia de los halógenos. Por ejemplo, el trabajo desarrollado por Murray *et al.* [14], en el que explican la cercanía que presentan moléculas que incluyen átomos del grupo V de la tabla periódica con regiones nucleofílicas de moléculas vecinas.

3.2.2 Definición del enlace de halógeno

Un enlace de halógeno (XB) ocurre cuando hay evidencia de una interacción atractiva neta entre una región electrofílica asociada a un átomo de halógeno en un entidad molecular y una región nucleofílica en otra, o en la misma, entidad molecular.

IUPAC [15].

Con su esquema general [15]



donde, tal como los trabajos previos, X es el átomo de la familia de los halógenos que está unido covalentemente al grupo R. En este átomo se encuentra la región con potencial electrostático positivo que actúa como donador de XB, rodeada por un cinturón negativo, Figura 3.6. Y, con un potencial electrostático negativo, se comporta como el aceptor de XB. Los puntos representan al enlace de halógeno. Su distancia promedio es menor que la suma de los radios de van der Waals correspondientes a Y y X [15].

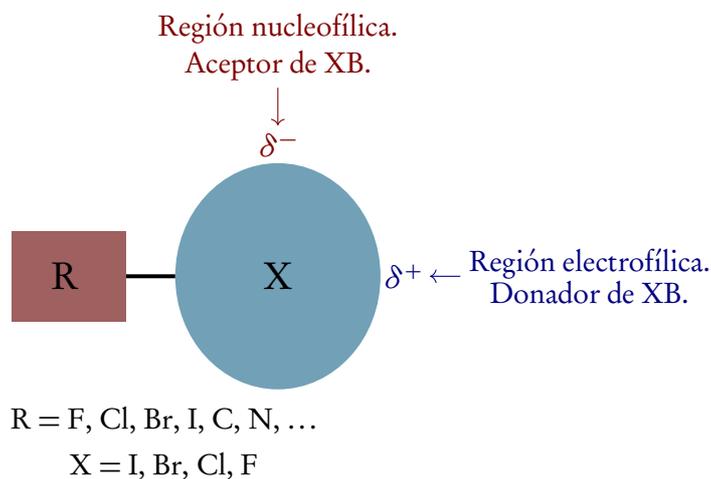


Figura 3.6: Esquema de la región electrofílica rodeada por un cinturón nucleofílico sobre el halógeno, debido a la anisotropía de la distribución de carga. Adaptación de [16].

La energía de interacción de XB está entre los 5 kJ mol^{-1} y 180 kJ mol^{-1} [17]. Decreciendo con el aumento de electronegatividad y disminución de polarizabilidad del donador [15].

En 2010, Legon [18] realizó un análisis de geometrías en distintos sistemas que presentan XB, proponiendo que, similarmente a Politzer *et al.*, dicha interacción es electrostáticamente dirigida, sin embargo, aclara que no significa que sea enteramente así. La direccionalidad es consecuencia de la localización del hueco σ justo sobre el enlace covalente del electrófilo, favoreciendo configuraciones cerca de la linealidad, es decir, entre 160 y 180 grados [15, 16].

Un par de años después, en 2012, Clark [13] planteó considerar, además de la interacción de atracción electrostática entre el nucleófilo y el electrófilo, los efectos de polarización y dispersión, ya que a distancias tan cortas de $X \cdots Y$, éstos no pueden ser despreciados.

Para 2013, IUPAC [15] clasificó a la fuerza electrostática como la principal en XB, a pesar de la relevancia respecto a las contribuciones de polarización, transferencia de carga y dispersión.

	Molécula	R-X	V_{\max}	V_{\min}
Tendencia general	H ₃ C-F	C-F	-1.07	-1.10
	H ₃ C-Cl	C-Cl	-0.04	-0.68
	H ₃ C-Br	C-Br	0.25	-0.65
	H ₃ C-I	C-I	0.56	-0.56
	F ₃ C-F	C-F	-0.06	-0.12
	F ₃ C-Cl	C-Cl	0.86	-0.03
	F ₃ C-Br	C-Br	1.10	-0.09
	F ₃ C-I	C-I	1.38	-0.08
X-X	F-F	F-F	0.49	-0.11
	Cl-Cl	Cl-Cl	1.11	-0.12
	Br-Br	Br-Br	1.26	-0.18

Tabla 3.2: Potencial electrostático más positivo, V_{\max} , y más negativo, V_{\min} , sobre X en una serie de moléculas. Método computacional: M06-2X/6-311G. Adaptación de [16].

Se ha seguido el camino en la descripción de XB basado en el análisis del potencial electrostático de los monómeros, donde aparecen regiones con mayor y menor densidad electrónica, V_{\min} y V_{\max} , respectivamente. Dichas investigaciones han funcionado en sistemas que poseen donadores fuertes, es decir, que tienen una región con V_{\max} altamente positivo. Debido a lo anterior, originalmente, la transferencia de carga de tipo $n \rightarrow \sigma^*$ entre los orbitales HOMO, del aceptor y LUMO, del donador, fue la explicación para este tipo de interacción [16].

El átomo de flúor es el más electronegativo y poco polarizable de su familia, características que no le permiten formar un hueco σ fuertemente electrofílico. En la Tabla 3.2 se presentan los valores máximo y mínimo del potencial electrostático para cada una de las moléculas expuestas. Es importante notar que en H₃C-F, H₃C-Cl y F₃C-F, $V(r)$ es negativo tanto en V_{\max} como en V_{\min} , evitando la aparición del hueco σ , de manera que, este concepto falla. En tales casos no se puede explicar a XB únicamente mediante interacciones electrostáticas.

Riley *et al.* [17] desarrollaron su trabajo con análisis basados en la teoría de perturbaciones adaptada por simetría, SAPT, así como en SAPT/DFT, que está enfocada en la teoría de los funcionales de la densidad, a través de los que descompone la energía total de interacción en términos bien definidos de energía. Encontraron que, por ejemplo, para el dímero formado por $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ y $\text{O}=\text{CH}_2$, su estabilidad es atribuida, principalmente, al componente de dispersión, mientras que el electrostático, tiene un papel menor, y a pesar de esto, utilizan, nuevamente, el concepto del hueco σ como argumento para la determinación de la geometría.

Partiendo del análisis de XB, con el potencial electrostático, y considerando la falla en el modelo del hueco σ , una manera de abordar el estudio de este tipo de interacción es mediante SAPT/DFT. Dedicamos el Apéndice A al desarrollo de los pasos más importantes del esquema de la teoría de perturbaciones adaptada por simetría, necesarios para comprender la parte matemática correspondiente a la interpretación física a cada uno de los componentes de la energía de interacción. Los fundamentos han sido tomados de los resúmenes de Hô [19], del que las lecturas recomendadas se encuentran en [20, 21].

De manera inesperada, según la revisión bibliográfica previa, encontramos el trabajo de Stone [22], donde realiza un análisis de componentes de la energía de interacción correspondiente a sistemas que presentan XB, mediante SAPT/DFT. Sugiere que, si bien, este tipo de interacción tiene una fuerte componente electrostática, ésta no es la responsable de la configuración geométrica, ya que es determinada a través del componente de intercambio. La metodología que implementa conlleva la variación del ángulo entre los dímeros de algunos complejos, haciendo que el donador del enlace interactúe con el aceptor en la linealidad y alejándose de ésta, manteniendo fija la distancia entre los átomos. Cada cierto intervalo evalúa los componentes, mostrando que la geometría de mínima energía del sistema coincide con el mínimo del componente de intercambio.

Empleando la información recabada podemos aplicar los mapas del integrando de intercambio al enlace de halógeno. Con el objetivo de mostrar la correlación del ángulo entre los dímeros, el mapa de K_{ij} y el valor esperado del intercambio de Hartree-Fock, implementamos un programa en C++11 que evalúa las integrales de repulsión electrónica, ERI, por sus siglas en inglés. ERI parte de un archivo tipo *wfn*, que contiene la matriz reducida de orden uno, expresada en términos de las funciones primitivas de un electrón, mediante el formato de Bader. Está estructurado en clases, y cada una se encarga de realizar alguna cierta tarea. Tenemos una clase para obtener los polinomios que aparecen en el integrando de una bielectrónica, otra clase que se encarga de la integración, y por último, la clase que utiliza las integrales para evaluar $\langle \mathcal{J} \rangle$ y $\langle \mathcal{K} \rangle$. Algoritmos de Acacias [23] fueron utilizados para escribir las clases correspondientes a los polinomios y los valores esperados.

En el Apéndice B mostramos las herramientas matemáticas necesarias para la implementación de ERI. Este resumen es relevante ya que contiene la información básica requerida en la evaluación de integrales bielectrónicas. Previo a enfocarnos en el enlace de halógeno, realizamos pruebas con ERI para sistemas pequeños y a nivel de teoría Hartree-Fock, utilizando base mínima, lo que permitió asegurarnos de reproducir los valores esperados de repulsión electrónica que obtenemos con programas como Molpro [24]. También utilizamos a ERI en las moléculas de la Tabla 3.1.

Ahora planteamos la manera en que abordaremos el estudio del enlace de halógeno. Stone [22] trabajó con diferentes sistemas, sin embargo únicamente elegimos a HF-ClF, por ser

el caso en el que la correspondencia del mínimo en energía de interacción y el mínimo del intercambio es más evidente. La estructura de equilibrio fue tomada del artículo de Novick *et al.* [25], obtenida experimentalmente. Para reproducir la gráfica correspondiente a la energía de interacción de Stone [22], esta estructura se varió en θ a intervalos de 10° hasta los 30° , en ambos sentidos, Figura 3.7.

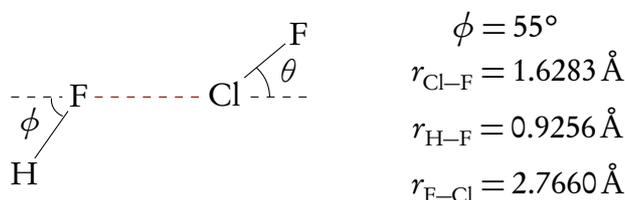


Figura 3.7: Estructura de HF-ClF. Adaptación de [25].

Con Molpro obtenemos los archivos tipo wfn a nivel DFT, utilizando el funcional híbrido de la familia de Minnesota, M06-2X con base DGDZVP. Calculamos la energía de interacción, considerando la corrección de superposición de base, mediante la diferencia entre la energía del sistema y la suma de la energía de cada dímero, con éstas evaluadas utilizando todas las funciones de la base, tomando como “dummy” al dímero restante. La elección del nivel de teoría se realizó conforme el artículo de Kozuch *et al.* [26], en el que emplean diferentes funcionales y métodos de función de onda para el cálculo de geometrías y energías de disociación de enlaces de halógeno. Concluyen que M06-2X proporciona una buena estimación de dichas propiedades. Por su cuenta, DGDZVP¹ es la base doble-zeta utilizada por Siiskonen *et al.*, en [29], que mejor reproduce la energía de disociación de sistemas de enlace de halógeno, incluso con mayor precisión que una base triple-zeta. También finalizan mencionando que la combinación M06-2X/DGDZVP reproduce adecuadamente las energías de disociación, comparando con resultados de alta precisión a nivel CCSD(T). Requerimos una base pequeña que nos permita utilizar ERI, considerando la velocidad con la que evalúa las integrales de repulsión electrónica, en contraste con bases más grandes que usualmente se utilizan para el cálculo de propiedades de XB, como una triple-zeta.

¹DGDZVP es una base para los funcionales de espín local [27, 28].

CAPÍTULO 4

Resultados

4.1 Prototipos

El objetivo principal del desarrollo de los prototipos es describir la topología de los mapas del integrando de intercambio correspondientes a interacciones frontales σ que existen entre combinaciones de primitivas de tipo s y p_z , tanto en fase, como fuera de. Con éstas simulamos la interacción entre orbitales de tipo $s \pm s$, $s \pm p_z$ y $p_z \pm p_z$. Empleamos los conocimientos adquiridos en esta sección como vocabulario para la interpretación de patrones más complicados en las interacciones químicas de la serie de moléculas.

En el prototipo que involucra primitivas s , imitamos la interacción entre orbitales $s \pm s$

$$\begin{aligned} \circ \quad \psi_1(z) &= \chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z) \\ \psi_2(z) &= \chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z) \\ \circ \quad \psi_1(z) &= \chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z) \\ \psi_2(z) &= \chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z) \end{aligned}$$

se tienen las combinaciones $s \times s$ y $s \times -s$, respectivamente. En la evaluación de K_{ij} se obliga a que $\psi_1(z) \neq \psi_2(z)$, debido a que ésta es la repulsión entre electrones del mismo espín y en el mismo orbital, no hay dos electrones con los mismos cuatro números cuánticos. Así, el primer par es descartado, considerando únicamente el prototipo de interacción $s \times -s$.

Empleando únicamente funciones de tipo p_z , la interacción es entre los orbitales $p_z \pm p_z$

$$\begin{aligned} \circ \quad \psi_1(z) &= \chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z) \\ \psi_2(z) &= \chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z) \\ \circ \quad \psi_1(z) &= \chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z) \\ \psi_2(z) &= \chi_{p_{zA}}(z) - \chi_{p_{zB}}(z) \end{aligned}$$

bajo el mismo argumento de $s \pm s$, solamente analizamos el prototipo $p_z \times -p_z$.

Combinamos los dos tipos de primitivas para tener el prototipo $s \pm p_z$, que simula la interacción entre orbitales s , p_z y $-p_z$, sin embargo, aparecen otros dos pares que, al momento de comparar con los casos moleculares, toman relevancia. Éstos contienen orbitales $-s$.

$$\begin{aligned} \circ \quad \psi_1(z) &= \chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z) \\ \psi_2(z) &= \chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \circ \quad \psi_1(z) = \chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z) \\
& \quad \psi_2(z) = \chi_{p_{zA}}(z) - \chi_{p_{zB}}(z) \\
& \circ \quad \psi_1(z) = \chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z) \\
& \quad \psi_2(z) = \chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z) \\
& \circ \quad \psi_1(z) = \chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z) \\
& \quad \psi_2(z) = \chi_{p_{zA}}(z) - \chi_{p_{zB}}(z)
\end{aligned}$$

las interacciones que estudia este prototipo son de tipo $s \times p_z$, $s \times -p_z$, $-s \times p_z$ y $-s \times -p_z$, siguiendo el orden anterior.

Fijamos las coordenadas de los centros A y B en $\pm 0.5 a_0$, respecto al origen. Sugerimos observar atentamente la Figura 3.2b, ya que ésta muestra las regiones de los mapas, así como las posiciones de A y B en el mapa de contornos, desde el cual encontramos la correspondencia en los mapas de tres dimensiones. En el caso de emplear una función primitiva de tipo s, $l_z = 0$, mientras que si es p_z , $l_z = 1$, en ambos casos con $\alpha = 1$. Tomando en cuenta que el cambio de las posiciones nucleares, así como de la contribución de cada primitiva, pueden acentuar, disminuir, y hasta eliminar, ciertos patrones de los mapas, incluimos el siguiente estudio.

Variaciones realizadas sobre las funciones primitivas:

1. Reducir la distancia entre los centros, con coordenadas en $\pm 0.3 a_0$ respecto al origen.
2. Aumentar la distancia entre los centros, con coordenadas en $\pm 1.3 a_0$ respecto al origen.
3. Incrementar el tamaño, por un factor de cinco, de las funciones primitivas del centro A.

los centros se encuentran señalados por puntos sobre la línea asociada a los elementos casi diagonales en cada mapa.

En la interpretación de la topología de los mapas seleccionamos una escala de contornos, tal que $K_{ij} > 0$ de alta magnitud corresponde al color rojo, en tanto que $K_{ij} < 0$, también de alta magnitud, al azul. Dichas magnitudes son relativas a la escala en la que se encuentran los mapas, que se han acotado en $-0.1 E_h \leq K_{ij} \leq 0.1 E_h$ para los prototipos que únicamente involucran funciones de tipo s, y en $-0.01 E_h \leq K_{ij} \leq 0.01 E_h$, para los que cuentan con funciones p_z , donde E_h son unidades atómicas de energía, Hartree.

Este desarrollo sugiere que, además de la simetría de los mapas respecto a la zona casi diagonal, al emplear funciones de la misma magnitud para ambos centros, el mapa correspondiente posee simetría a partir del origen hacia A y B. Como consecuencia, las regiones D_A y D_B tienen la misma descripción de K_{ij} , al igual que el par $D_A E$ y $D_B E$, solamente con el cambio de etiqueta del origen de referencia. También podemos advertir que, para la reducción de distancia entre los centros, la superficie cubierta por la región E, disminuye, mientras que el resto, incrementa. Caso contrario, en el aumento de dicha distancia, donde E crece pero el resto decrece. Ambos comportamientos como efecto de la posición de los centros.

4.1.1 Interacción entre primitivas de tipo s

Una función de tipo s posee su máximo sobre las coordenadas en las que se encuentra centrada y decae suavemente al alejarse de éstas, siendo siempre positiva en el dominio de evaluación, es decir, no aparecen nodos.

4.1.1.1 Interacción de tipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$

$\psi_1(z)$ es la suma de dos funciones primitivas en fase. La magnitud de los valores de la región entre los centros, incrementa, a diferencia de $\psi_2(z)$, donde, debido a la función fuera de fase, dicha suma es cero, apareciendo un nodo justo a la mitad de la distancia entre A y B. Con el cambio de signo en $\psi_2(z)$, se permiten regiones de carácter negativo en los mapas de K_{ij} .

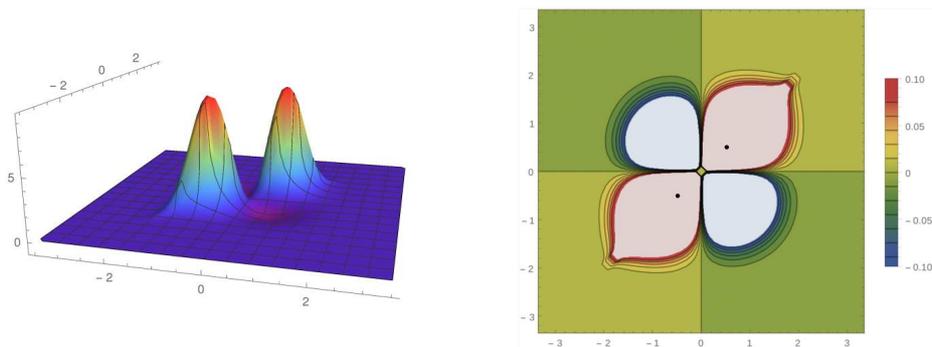


Figura 4.1: Mapas del prototipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$.

Observamos dos máximos no unidos en la sección casi diagonal, ya que están separados por un nodo en el origen de coordenadas, de donde provienen dos canales que conectan a éste con los ejes del mapa, marcando el cambio de carácter del integrando. Se presenta un mínimo en la zona no diagonal, repartido de forma decreciente en superficie, entre las regiones $D_A D_B$, $D_A E$, $D_B E$ y E . Así pues, $D_A D_B$ únicamente cuenta con correcciones negativas, que aumentan de magnitud al aproximar las contribuciones a los centros.

$D_B E$ está partida por mitad, con correcciones positivas y negativas. El carácter cambia al atravesar el canal proveniente del nodo. Su fracción de montaña se muestra con ambas contribuciones en las inmediaciones de B, disminuyendo de magnitud al alejar la que está detrás. De igual manera sucede con la cuenca, no obstante, ésta se obtiene al reducir la distancia entre el punto de evaluación y A, pasando a través del PCE.

E también posee ambos caracteres. Obtenemos $K_{ij} < 0$ con una contribución entre el PCE y cada centro, y de carácter contrario con ambas contribuciones cerca de A o B. En las regiones con evaluaciones detrás de uno de los centros se presentan solamente valores positivos de K_{ij} , que aumentan de magnitud al reducir la distancia entre las contribuciones y éste.

Efecto de reducir la distancia internuclear

Comparamos el mapa de la Figura 4.2, donde hemos acercado el origen de las funciones,

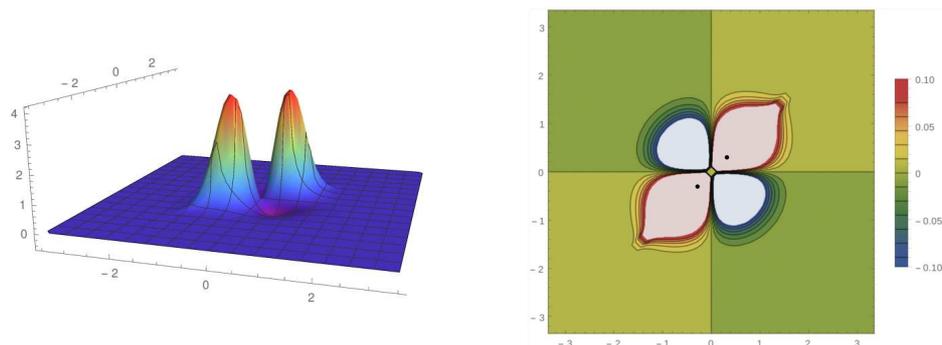


Figura 4.2: Mapas del prototipo con reducción de distancia entre A y B.

con la Figura 4.1, observamos que no hay diferencias en su topología, las montañas, cuenca y nodo, se conservan. En general, el cambio exclusivo observable es que los máximos y el mínimo son más compactos, debido a que esta variación trae como consecuencia que el traslape entre las funciones de $\psi_2(z)$, aumente, disminuyendo su magnitud, y por ende, también los valores del integrando de intercambio.

Efecto de incrementar la distancia internuclear

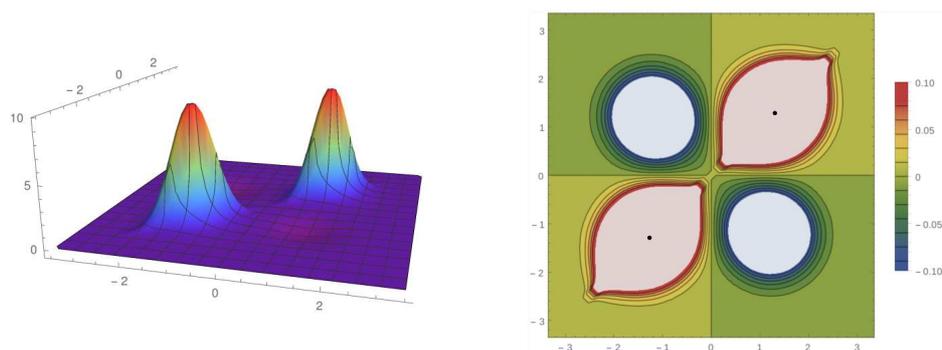


Figura 4.3: Mapas del prototipo con aumento de distancia entre A y B.

Al crecer la distancia entre A y B, en la Figura 4.3, el traslape de las primitivas fuera de fase correspondientes a $\psi_2(z)$, decrece, por lo tanto, la mayor magnitud de los máximos de K_{ij} , incrementa, respecto a la Figura 4.1. El nodo mantiene su posición debido a que no hubo cambio en la simetría del integrando. Las dos montañas se parecen más a su forma original de primitiva tipo s, como se espera cuando la interacción entre las primitivas se reduce. Se observa una mayor separación entre los máximos y el mínimo, que recuperan una forma circular. Las regiones permanecen con la misma descripción de correcciones positivas y negativas, en cuanto al mapa de la Figura 4.1.

Efecto del cambio en las contribuciones individuales de las primitivas

En la Figura 4.4 graficamos el mapa con aumento de la contribución de las primitivas del centro A. Observamos que éstas dominan la interacción, ya que la montaña sobre la línea de los elementos casi diagonales se muestra en las coordenadas de A, mientras que el máximo de B, no, por tener menor magnitud, y es que el valor más elevado de la primera, es mucho más

grande que los mostrados en las variaciones de esta sección. En tanto, el nodo originado en el cambio de fase de las primitivas, se desplaza del centro del mapa, hacia detrás de B. Así, el número de montañas, cuencas y nodos, no cambia al comparar con la Figura 4.1, sin embargo, su ubicación en el mapa, sí. Éste no es simétrico partiendo de su centro hacia A y B.

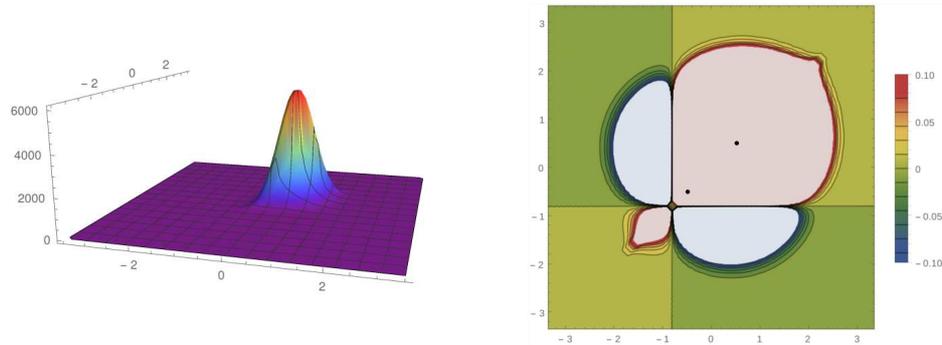


Figura 4.4: Mapas del prototipo con mayor contribución de las funciones en A.

D_A , $D_A E$ y E son las únicas regiones que cubren exclusivamente superficies con correcciones positivas, el resto cuenta con combinación de ambos caracteres. K_{ij} es de magnitud más alta en D_A conforme las contribuciones se aproximan a A. Mientras que en $D_A E$, aumentan al colocar uno de los puntos sobre la montaña detrás de A. En E se encuentran las correcciones de mayor magnitud del mapa. En $D_A D_B$ y $D_B E$, con ambas contribuciones entre el nodo y B, $K_{ij} > 0$, pero al atravesar el nodo, el carácter se vuelve negativo. La corrección incrementa de magnitud conforme los puntos de evaluación se acercan a los centros.

Por su parte, en D_B observamos la montaña de menor tamaño en el mapa de contornos. Esta región se parte en tres secciones, dos con correcciones positivas y una con negativas. Al colocar ambas contribuciones sobre el camino entre el nodo y B, $K_{ij} > 0$, pero al localizar una por detrás de éste, el carácter se invierte. Con ambos puntos de evaluación detrás de $K_{ij} = 0$, la corrección nuevamente es positiva, e incrementa su magnitud con éstos cerca del nodo.

4.1.2 Interacción entre primitivas de tipo p_z

Para esta sección de prototipos, $l_z = 1$, y como consecuencia de los nodos en las primitivas de tipo p_z , esperamos contar con mapas de mayor complejidad.

4.1.2.1 Interacción de tipo $(\chi_{P_{zA}}(z) + \chi_{P_{zB}}(z)) \times (\chi_{P_{zA}}(z) - \chi_{P_{zB}}(z))$

En la Figura 4.5, notemos que $\psi_2(z)$, con una de sus funciones fuera de fase, posee dos nodos, uno detrás de las coordenadas de A y B, mientras que $\psi_1(z)$ aporta un tercero, al centro del mapa. Con este número, y el comportamiento observado en el prototipo anterior, esperamos contar con cuatro montañas en los sectores casi diagonales, así como cuencas en las zonas no diagonales.

La magnitud de K_{ij} en este prototipo es menor a la obtenida en la Figura 4.1. Notemos entonces que el efecto de las correcciones es menor para la interacción entre funciones de tipo

p_z , respecto a las de tipo s . De cada nodo provienen dos canales que se conectan con los ejes del mapa, por lo que aparecen secciones en las que cambian el carácter del integrando, dichas alternancias permiten la presencia de montañas en las regiones fuera de la casi diagonal. En la superficie no diagonal se observan cuatro mínimos y dos máximos.

D_A cuenta con una montaña en la sección no diagonal, ubicada detrás del respectivo nodo, donde también se posicionan sus contribuciones. Igualmente, cubre una fracción del máximo que se encuentra sobre las coordenadas de A , posicionando ambos puntos de evaluación entre éstas y el nodo. Así mismo, se presenta una porción de cuenca del área no diagonal, con una evaluación en las dos regiones mencionadas. En $D_A D_B$ obtenemos $K_{ij} > 0$ al colocar un punto de evaluación entre alguno de los centros y el nodo respectivo, con contribución detrás del centro contrario. Al reducir o incrementar la distancia que separa a ambas evaluaciones y las coordenadas de A y B , las correcciones cambian de carácter.

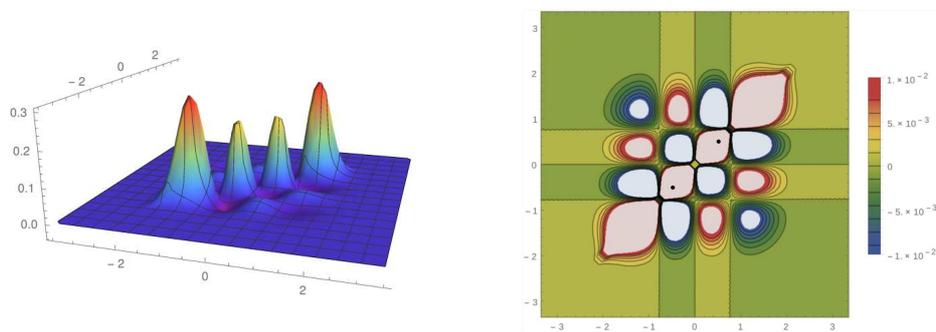


Figura 4.5: Mapas del prototipo $(\chi_{P_{zA}}(z) + \chi_{P_{zB}}(z)) \times (\chi_{P_{zA}}(z) - \chi_{P_{zB}}(z))$.

$D_A E$ completa los máximos y mínimos de sus regiones vecinas. Dentro de ésta aparecen correcciones positivas con una contribución sobre la montaña externa de A y otra cerca de B . Por igual, correcciones negativas, con el segundo punto de evaluación en las inmediaciones de A . Los dos valores de K_{ij} cambian de carácter al acercar la primera contribución a A . La región de enlace posee uno de los nodos al centro, esto permite distinguir mejor el carácter del integrando por secciones, con las dos evaluaciones próximas a alguno de los centros, la corrección es positiva y es negativa con un punto aledaño a cada centro.

Efecto de reducir la distancia internuclear

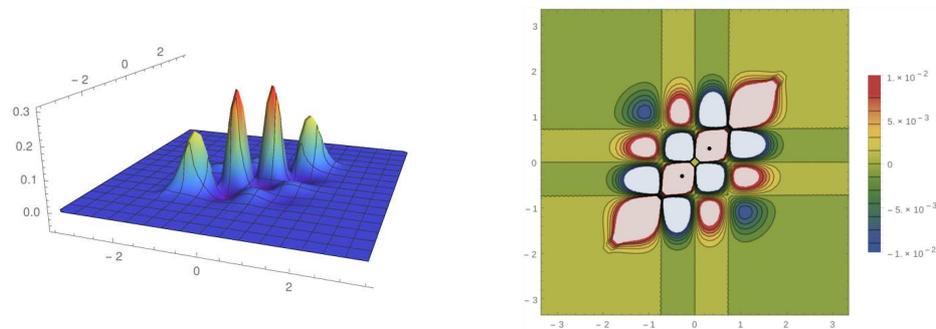


Figura 4.6: Mapas del prototipo con reducción de distancia entre A y B .

Con el decrecimiento del camino internuclear de la Figura 4.6, no observamos cambios significativos en la topología del mapa respecto al de la Figura 4.5, ya que aparecen el mismo número de máximos, mínimos y canales, sin embargo, las dos montañas internas poseen correcciones de mayor magnitud comparadas con las dos externas. Las montañas y cuencas cubren menor superficie, debido al incremento del traslape de las funciones p_z .

Efecto de incrementar la distancia internuclear

En este prototipo, Figura 4.7, hemos aumentado la distancia a lo largo de los centros, con lo que reducimos el traslape entre las funciones primitivas de éstos. Las cuencas y montañas cubren mayor superficie de las regiones. Los máximos externos tienen correcciones ligeramente más altas en razón a los internos, sin embargo, la escala de K_{ij} no se altera. Los nodos se posicionan sobre las coordenadas de A y B. Comparando con el mapa de la Figura 4.5, observamos que ha cambiado el orden en el que aparecen las correcciones, alterando la secuencia de máximos y mínimos en la superficie no diagonal, aunque manteniéndose en cantidad.

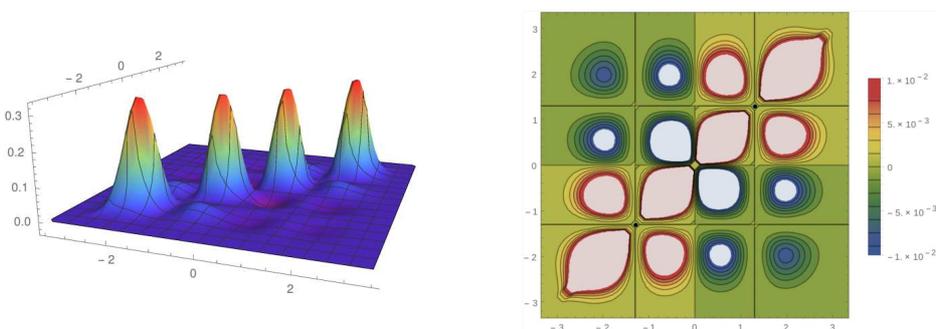


Figura 4.7: Mapas del prototipo con aumento de distancia entre A y B.

En toda $D_A, K_{ij} > 0$, incrementando su magnitud al acercar ambas contribuciones a A. $D_B E$ posee correcciones negativas colocando una evaluación sobre la montaña de la línea asociada a los elementos casi diagonales detrás de B, y un punto próximo a A, si reducimos la distancia de esta última con B, el carácter se vuelve positivo. $D_A D_B$ está conformada solamente por $K_{ij} < 0$, que aumentan de magnitud aproximando las dos contribuciones a A y B. A pesar de esto, posicionar las evaluaciones en las coordenadas de los centros tiene como consecuencia que K_{ij} nuevamente disminuya. Sobre E, la corrección es positiva con las contribuciones en las inmediaciones de A o B, y negativa con sólo una aledaña a cada centro.

Efecto del cambio en las contribuciones individuales de las primitivas

El mapa de la Figura 4.8 cuenta con el incremento de contribución de las primitivas centradas en A. El nodo en el origen del mapa, correspondiente a $\psi_2(z)$, reduce su distancia con el que se encuentra detrás de A, formando un máximo muy pequeño. A pesar de permanecer con tres nodos, únicamente se observan dos montañas, y es debido a que el resto son de menor magnitud, una de éstas es apreciable con el mapa a contornos. Notemos que se presentan cuatro cuencas y dos montañas en las zonas no diagonales. Los canales que parten de los nodos tienen el mismo patrón que el prototipo sin variaciones, no obstante, la superficie entre los canales que rodean a A es muy compacta, afectando a uno de los máximos y a dos cuencas, en

el sector no diagonal. El comportamiento de K_{ij} es distinto para las regiones de A y B.

Correcciones positivas están presentes en D_A , y aumentan de magnitud al reducir la distancia entre las contribuciones y A. Al colocar una en las coordenadas muy cerca de este centro, K_{ij} cambia de carácter. Dicha cuenca se completa en $D_A E$, bajo la misma descripción. A medida que se desplaza la evaluación hacia B, aparece un máximo, para que, al tener una contribución próxima de A y otro, de B, se obtenga una fracción de la cuenca vecina. $D_A D_B$ continúa con la sección inferior de la cuenca de $D_A E$, localizando una contribución aledaña a A y otra cerca de B, conforme la última se aleja, se invierte el carácter de la corrección. Siguiendo la misma explicación pero al incrementar la distancia entre la evaluación y A, obtenemos un máximo, para posteriormente, un mínimo. A $D_B E$ le corresponde completar la cuenca y montaña de $D_A D_B$, con una contribución próxima a A y otra que se aleja de B. De igual manera, pero con el punto en las inmediaciones del centro del mapa, primero se cubre una parte de la montaña en la región casi diagonal, para después, una cuenca en el área no diagonal.

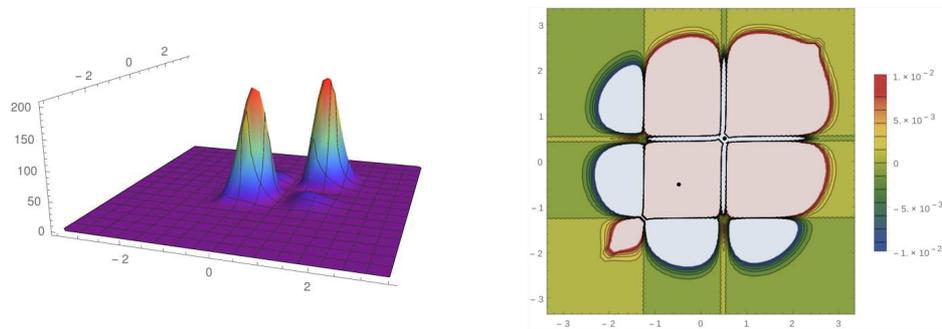


Figura 4.8: Mapas del prototipo con mayor contribución de las funciones en A.

Por su cuenta, E completa la cuenca vertical en $D_A E$, con una contribución vecina de A y otra, en cualquier punto entre A y B. Toma parte de la montaña en la superficie casi diagonal, alejando la contribución de A. D_B presenta poca corrección positiva detrás del nodo correspondiente, con una evaluación a lo largo de éste y B, presenta correcciones con carácter positivo y cuando uno de los puntos se aleja detrás del nodo, $K_{ij} < 0$.

4.1.3 Interacción entre primitivas de tipo s y p_z

En los mapas de las Figuras 4.9 y 4.13, $\psi_1(z)$ se construye mediante funciones s en fase, es decir, no presenta nodos, y con una de éstas fuera de, aparece uno al centro del mapa, Figuras 4.17 y 4.21. Por su parte, $\psi_2(z)$ muestra un nodo, también en el origen, Figuras 4.9 y 4.17, con ambas primitivas p_z en fase, mientras que con una de fuera de, observamos dos nodos desplazados detrás de A y B, Figuras 4.13 y 4.21.

4.1.3.1 Interacción de tipo $\left(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)\right) \times \left(\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z)\right)$

En este prototipo, las funciones se encuentran en fase, entonces en el mapa de K_{ij} de la Figura 4.9 aparece un nodo al centro del mapa, debido a las funciones de tipo p_z , por las que también

hay correcciones positivas y negativas. Éste tiene características en común con el primer prototipo, de la Figura 4.1, ya que la suma de las funciones en fase de tipo p_z tiene similitud con la de tipo s , con una primitiva fuera de fase.

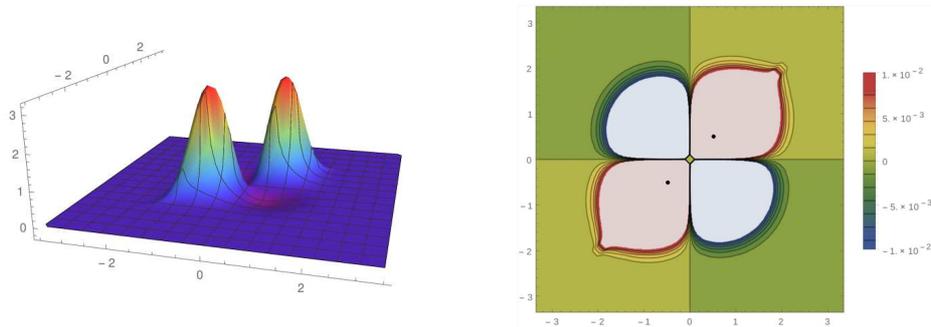


Figura 4.9: Mapas del prototipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$.

Como notamos en el prototipo referente a funciones de tipo p_z , donde debido al uso de éstas, la magnitud de las correcciones disminuye respecto al prototipo que únicamente utiliza primitivas de tipo s , Figuras 4.1 y 4.9, en éste también decrecen los valores de K_{ij} , incluso, para visualizar la similitud entre los mapas de contornos, reducimos un orden de magnitud.

Efecto de reducir la distancia internuclear

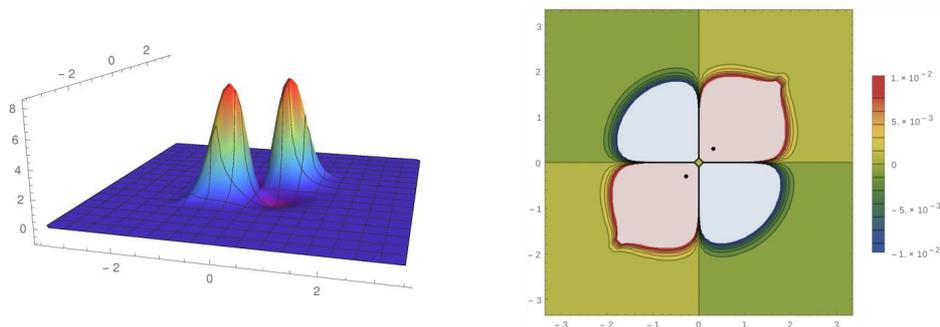


Figura 4.10: Mapas del prototipo con reducción de distancia entre A y B.

Incrementamos el traslape de las funciones de ambos centros, al disminuir la distancia que los separa, Figura 4.10, sin embargo, ésto no ha tenido un efecto prominente sobre la topología del mapa. En cuanto a la magnitud de K_{ij} , comparando con la Figura 4.9, observamos que los máximos de la zona casi diagonal poseen mayor magnitud.

Efecto de incrementar la distancia internuclear

En cambio, aumentar el tamaño del camino internuclear, Figura 4.11, trae consigo la disminución del traslape entre las primitivas, siendo las de tipo p las responsables de los cambios en la topología del mapa. Éstas permiten la aparición de cuatro cuencas y dos montañas en los elementos no diagonales. El número de nodos aumenta a tres, por lo que podemos comparar con el prototipo de interacción de primitivas p_z , Figura 4.5, así, observamos que la magnitud

de K_{ij} es mayor empleando funciones de tipo s respecto a solamente utilizar p_z . Sobre la línea de los elementos casi diagonales, las dos montañas externas tienen correcciones más altas que las dos internas. Los nodos son los causantes de la alternancia en el carácter de las correcciones debido a los canales que separan al mapa, con dos de éstos posicionados en las coordenadas de los centros.

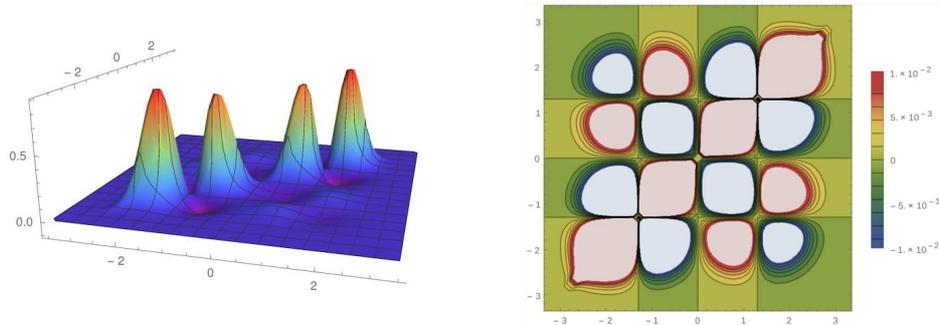


Figura 4.11: Mapas del prototipo con aumento de distancia entre A y B.

En D_B , $K_{ij} > 0$, e incrementa de magnitud al reducir la distancia entre las contribuciones y B. Por su parte, $D_A D_B$ presenta solamente una cuenca, donde también, al aproximar las evaluaciones a los centros, incrementan de magnitud, sin embargo, una vez colocados en las inmediaciones de éstos, $K_{ij} = 0$. Sobre $D_B E$ aparecen un máximo y un mínimo, ambos fuera de la línea casi diagonal. La cuenca se obtiene con las contribuciones alejadas a B, mientras que al desplazar una de éstas a A, cambia el carácter de la corrección. E está compuesta por un mínimo que se encuentra en la región no diagonal y dos máximos en el área casi diagonal. Las correcciones positivas se muestran con evaluaciones inmediatas a cada centro, mientras que si se reparten, una para A y otra para B, $K_{ij} < 0$.

Efecto del cambio en las contribuciones individuales de las primitivas

Con el incremento de la aportación de las primitivas centradas en A, Figura 4.12, el máximo sobre éste posee mayor magnitud respecto al correspondiente de B, siendo la última más difusa. K_{ij} incrementa en este prototipo. El nodo se desplaza hacia A, y de éste, parten dos canales a los ejes del mapa, dividiéndolo en secciones con correcciones positivas y negativas.

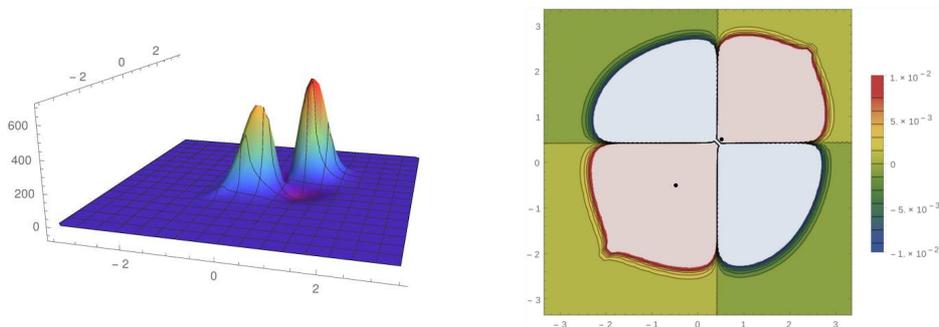


Figura 4.12: Mapas del prototipo con mayor contribución de las funciones en A.

D_A únicamente cubre correcciones positivas, que incrementan de magnitud con las dos contribuciones cerca de A. En $D_B E$ se presenta una pequeña porción de la cuenca perteneciente a los elementos no diagonales, debido a que una contribución se localiza en las inmediaciones de A, y a medida que disminuye su distancia con B, la corrección cambia de carácter. En ambos casos, K_{ij} incrementa su magnitud al aproximar la evaluación a B. E sigue el patrón de $D_B E$. Por su parte, sobre $D_A E$, la fracción positiva tiene una contribución inmediata a A, y en razón de su reducción en distancia con B, $K_{ij} < 0$. Las correcciones de mayor magnitud se obtienen con una contribución aledaña a A. $D_A D_B$ sólo cuenta con correcciones negativas.

4.1.3.2 Interacción de tipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) - \chi_{p_{zB}}(z))$

Ya que una de las funciones de tipo p_z está fuera de fase, aparecen dos nodos, cada uno detrás de las coordenadas de los centros, y debido a que $\psi_1(z)$ no proporciona nodos, tendremos tres máximos en la superficie casi diagonal. Observamos correcciones positivas y negativas en la sección no diagonal debido a los canales provenientes de $K_{ij} = 0$ en el cambio de signo que nos brindan las funciones de tipo p_z .

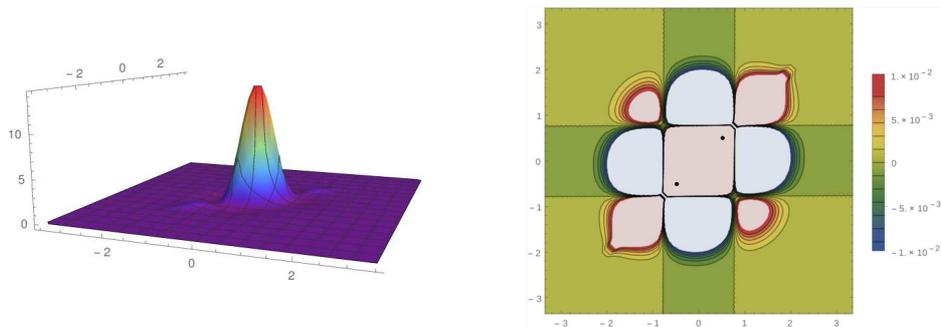


Figura 4.13: Mapas del prototipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) - \chi_{p_{zB}}(z))$.

En el mapa de la Figura 4.13 se aprecia que el máximo central es de mayor magnitud respecto a los externos, detrás de cada centro. D_A cubre correcciones positivas y negativas. La montaña exterior se encuentra en esta región, además de una pequeña porción del máximo central con contribuciones entre A y el nodo correspondiente. Así también, el fragmento de cuenca, en la zona no diagonal, al colocar una evaluación inmediata a A, mientras que la otra se posiciona sobre la montaña externa.

Sobre $D_A D_B$ se encuentra la montaña con contribuciones en los máximos exteriores de la línea asociada a los elementos casi diagonales, además, su fracción del máximo de mayor magnitud aparece con la evaluación de posiciones aledañas, y en las coordenadas de A y B. También cuenta con una parte de las cuencas, en ambas, con una contribución cerca de alguno de los centros, y la otra, sobre la montaña exterior del centro opuesto. Por su parte, $D_B E$, completa la cuenca en D_B , localizando una contribución sobre la montaña externa de B, sin importar la posición del otro punto. Se invierte el carácter al colocar la primera evaluación entre B y el nodo correspondiente. E está cubierta por correcciones positivas, ya que forma parte del máximo de mayor magnitud al centro del mapa.

Efecto de reducir la distancia internuclear

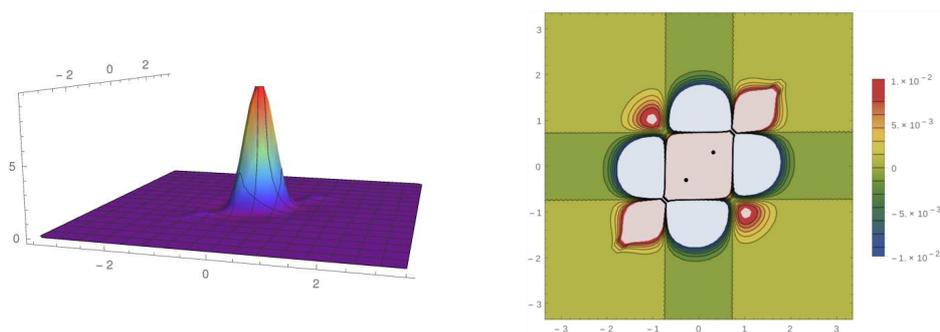


Figura 4.14: Mapas del prototipo con reducción de distancia entre A y B.

Aumentamos el traslape entre las primitivas al acercar los centros, Figura 4.13. Con las de tipo s, en fase, se obtiene K_{ij} de mayor magnitud, sin embargo, el efecto que tiene dicha superposición entre las p_z , lo reduce, como se ha observado en los prototipos de las secciones anteriores. Así, el mapa tiene valores del integrando más pequeños, comparable con la Figura 4.13. Ya que la topología no se ve alterada, en los contornos es evidente tal disminución, pues, a la misma escala, las cuencas y montañas son más compactas.

Efecto de incrementar la distancia internuclear

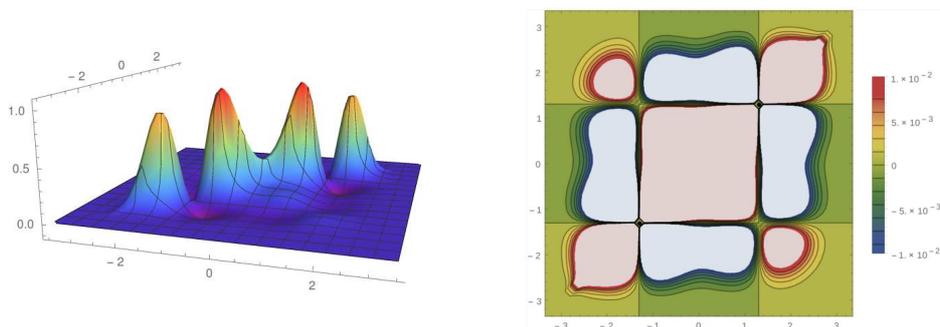


Figura 4.15: Mapas del prototipo con aumento de distancia entre A y B.

Observamos que, al separar más a A y B, Figura 4.15, los nodos del mapa se posicionan en las coordenadas de éstos. Contrastando el máximo central, en E, de las Figuras 4.13 y 4.14, notamos que éste aparece como dos montañas que están unidas. Dicho efecto es debido a que las funciones, tanto de tipo s, como p_z , tienen bajo traslape, disminuyendo la magnitud de K_{ij} en dicha sección, aunque, en general, utilizar primitivas s bajo estas condiciones, reduce la magnitud de K_{ij} en todo el mapa.

D_A está cubierta por correcciones positivas, apareciendo la montaña exterior de A. Al reducir la distancia entre las contribuciones y los centros, dentro de $D_A D_B$, obtenemos una montaña, sin embargo, colocando las evaluaciones sobre A y B, $K_{ij} = 0$. La cuenca de $D_B E$ se alarga en razón del incremento en distancia entre los centros, para observarla, la contribución detrás de B debe posicionarse sobre su montaña externa.

Efecto del cambio en las contribuciones individuales de las primitivas

Los contornos de la Figura 4.16, donde en A están las funciones con mayor aportación, permiten observar las tres montañas en el área casi diagonal, sin embargo, para este prototipo, sus diferencias en tamaño son más notorias. La montaña central continúa siendo la más grande, seguida por la correspondiente a A, y por último, la de B, que es tan pequeña que no se observa en el mapa. En éste, K_{ij} incrementa de magnitud.

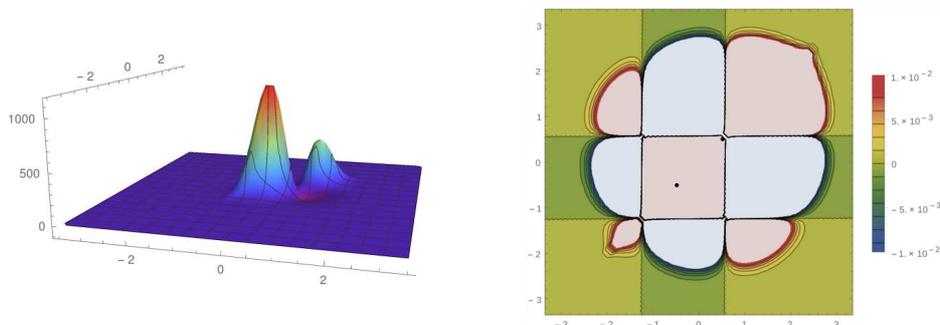


Figura 4.16: Mapas del prototipo con mayor contribución de las funciones en A.

La superficie de las montañas y cuencas respecto a A, incrementa, mientras que de las asociadas a B, decrece, no obstante, la descripción de la topología del mapa no cambia significativamente en comparación con el prototipo de la Figura 4.13.

4.1.3.3 Interacción de tipo $(\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$

El mapa de la Figura 4.17 muestra que $\psi_2(z)$ cuenta únicamente con funciones en fase de tipo p_z , aportando un nodo en $z = 0$, al igual que $\psi_1(z)$ con una de tipo s fuera de fase. En éste aparecen dos montañas sobre el sector casi diagonal de menor magnitud respecto al prototipo con funciones s en fase, Figura 4.9. Debido a que las secciones positivas y negativas de $\psi_1(z)$ y $\psi_2(z)$, coinciden, su producto será positivo, al tener tal carácter en todo el mapa, se elimina la presencia de cuencas en las zonas no diagonales.

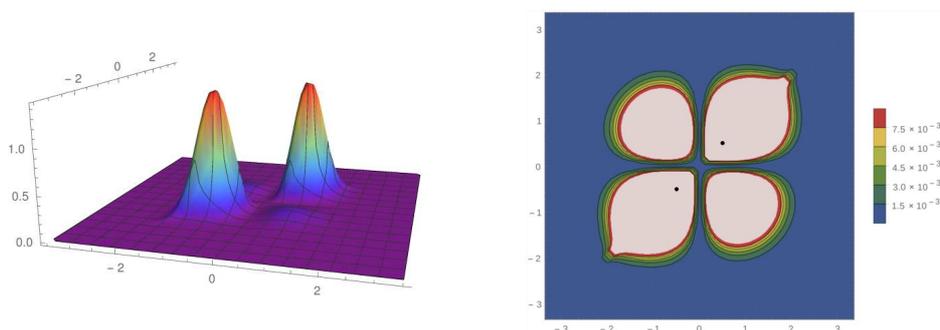


Figura 4.17: Mapas del prototipo $(\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$.

La montaña del área no diagonal está separada de las dos sobre la línea casi diagonal, ya que, al centro del mapa, $K_{ij} = 0$, que presenta canales. Éstos dividen a E en tres secciones con

correcciones positivas de alta magnitud, por igual, con las dos contribuciones aledañas a un centro, como repartidas en cada uno.

D_A tiene una porción del máximo sobre A. La magnitud de las correcciones incrementa en medida de la reducción en distancia entre las contribuciones y A. En $D_A D_B$ se encuentra la mayor parte de la montaña perteneciente a la sección no diagonal, que aumenta de magnitud al acercar cada punto de evaluación a uno de los centros, e incluso, en las coordenadas de A y B. Sobre $D_A E$ se sitúa una fracción de los máximos, tanto de los elementos casi diagonales, así como de las regiones no diagonales. Esta última obtenida con una evaluación inmediata a A, y otra en la montaña de B, mientras que al posicionar el primer punto próximo a B, obtenemos la fracción del máximo sobre la línea casi diagonal.

Efecto de reducir la distancia internuclear

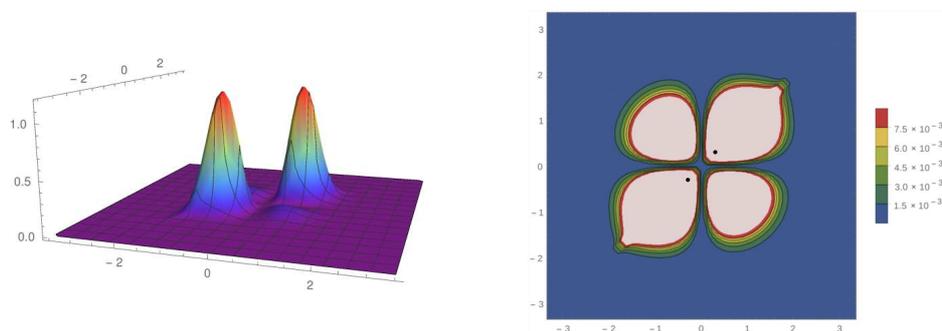


Figura 4.18: Mapas del prototipo con reducción de distancia entre A y B.

La topología del mapa con A y B más cercanos, Figura 4.18, no cambia respecto prototipo en la Figura 4.17. Sin embargo, la magnitud de K_{ij} , en todo el mapa, disminuye, al igual que la superficie que abarca cada montaña.

Efecto de incrementar la distancia internuclear

Al decrecer el traslape entre las funciones de tipo p_z , que obtenemos al incrementar la distancia entre A y B, Figura 4.19, observamos cambios prominentes en la topología del mapa, pues cada una retoma su nodo en las coordenadas de su centro, además, sin perder de vista el nodo aportado por $\psi_1(z)$, aparecen cuatro montañas sobre la superficie casi diagonal, donde las externas son de mayor tamaño en comparación con las dos internas, incluso de cuatro mínimos y dos máximos en la región no diagonal. La magnitud de K_{ij} , en todo el mapa, decrece. D_B cubre al máximo externo detrás de B. Por su parte, en $D_A D_B$ se encuentra una de las montañas del sector no diagonal, que incrementa de magnitud al reducir la distancia de las evaluaciones a cada centro, sin embargo, en sus coordenadas, $K_{ij} = 0$.

$D_A E$ posee dos mínimos, que se obtienen con uno de los puntos de evaluación colocado sobre la montaña externa de A, mientras que la posición del otro define a la cuenca, que puede localizarse en las inmediaciones de A o de B. E está repartida en tres máximos. La montaña del área no diagonal se presenta con una contribución cerca de cada centro, mientras que las ubicadas sobre la línea de los elementos casi diagonales, con ambas aledañas uno de éstos.

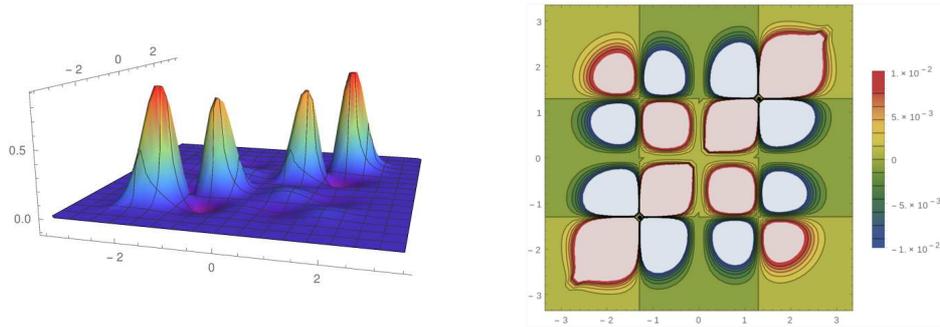


Figura 4.19: Mapas del prototipo con aumento de distancia entre A y B.

Efecto del cambio en las contribuciones individuales de las primitivas

Debido al incremento en las primitivas de A, Figura 4.20, los nodos correspondientes a $\psi_1(z)$ y $\psi_2(z)$ se desplazan, mostrando tres montañas en los contornos. El máximo de mayor magnitud se encuentra sobre A, movida hacia detrás, seguida por la interna y por último, la posicionada detrás de B. En todo el mapa, K_{ij} incrementa. D_A sólo posee correcciones positivas, que aumentan en magnitud al acercar las contribuciones a A. En E, con las contribuciones localizadas en los centros, $K_{ij} < 0$, y al reducir la distancia que los separa, la corrección invierte su carácter.

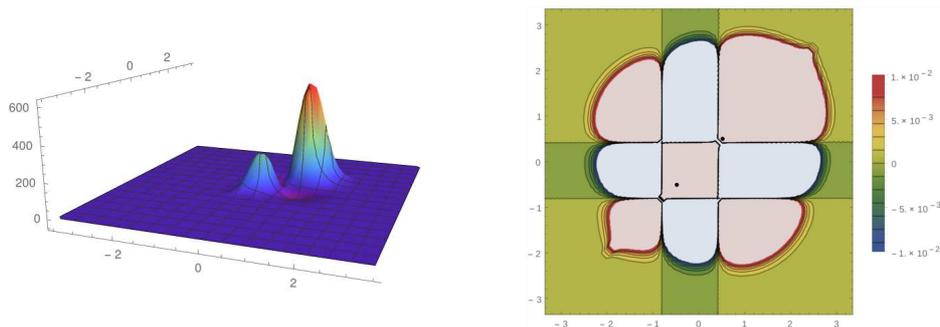


Figura 4.20: Mapas del prototipo con mayor contribución de las funciones en A.

En $D_A E$, con las evaluaciones inmediatas a A, $K_{ij} > 0$, y al incrementar la distancia entre éstas y tal centro, la corrección cambia de carácter. Por su parte, $D_A D_B$ completa la cuenca de $D_A E$, además de contar con una fracción del máximo en la sección no diagonal. Ambos se observan con una contribución sobre la montaña externa de A, así pues, posicionando el otro punto de evaluación entre B y el nodo respectivo, tenemos $K_{ij} < 0$, para cambiar de carácter al alejarlo de $K_{ij} = 0$.

D_B cubre una porción de la montaña central, con las evaluaciones a lo largo de B y el respectivo nodo, también de la montaña externa de B, contando con las contribuciones detrás de $K_{ij} = 0$, así como del mínimo en la zona no diagonal, al colocar un punto cerca de B. De igual manera, $D_B E$ contiene parte de la montaña central, bajo la misma descripción de D_B , pero ahora un punto localizado entre A y B. Además, el complemento de la cuenca perteneciente a $D_A E$. Alejando la evaluación detrás de B del nodo, aparecen el máximo y mínimo de la superficie no diagonal.

4.1.3.4 Interacción de tipo $(\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{PzA}(z) - \chi_{PzB}(z))$

Notemos que en la Figura 4.21, $\psi_1(z)$ aporta un nodo al centro del mapa, mientras que $\psi_2(z)$, dos. Para este prototipo se obtendrán mapas de K_{ij} con cuatro montañas sobre la línea de los elementos casi diagonales, así como de correcciones positivas y negativas en la región no diagonal. Las dos montañas internas poseen mayor magnitud referente a las externas y, en general, dentro del mapa disminuye K_{ij} . E cuenta con correcciones positivas al tener ambas contribuciones próximas a un centro, sin embargo, disminuyendo la distancia de una de éstas con el otro centro, $K_{ij} < 0$. D_B cubre parte de la montaña interna de B y completamente a la externa, al igual que porción de la cuenca en E. La primera corrección se obtiene con las dos contribuciones aledañas a B, que cambia de carácter alejando una de éstas del nodo correspondiente. El máximo externo se observa con ambos puntos detrás de $K_{ij} = 0$.

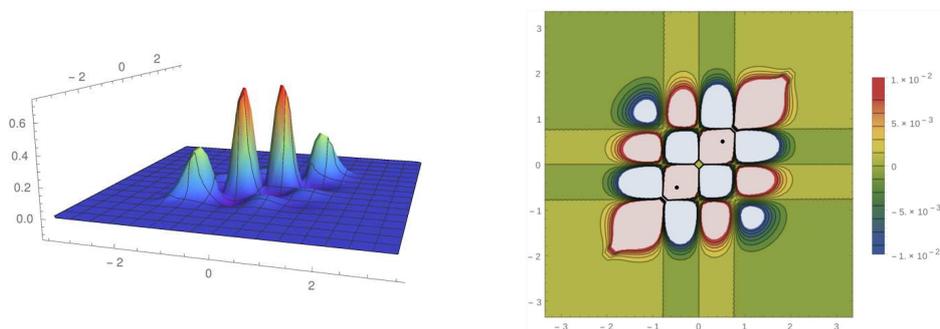


Figura 4.21: Mapas del prototipo $(\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{PzA}(z) - \chi_{PzB}(z))$.

$D_A D_B$ permite apreciar las montañas de zonas no diagonales con una contribución inmediata a A o B, mientras la otra se posiciona sobre la montaña externa del opuesto. Al tener ambas en las montañas externas, tenemos $K_{ij} < 0$, de manera similar colocándola cerca de cada centro. En las coordenadas de A y B, la corrección es negativa. $D_A E$ cubre porciones de dos cuencas y dos montañas. Localizando una contribución sobre el máximo externo de A y la otra en las inmediaciones de B, obtenemos $K_{ij} > 0$, y acercándola A, la corrección cambia de carácter, situación inversa al ubicar el primer punto de evaluación entre A y el nodo correspondiente.

Efecto de reducir la distancia internuclear

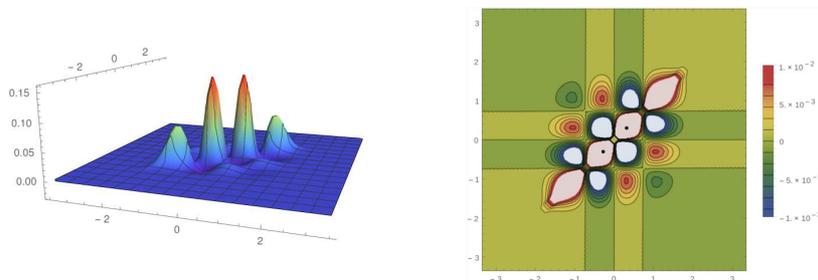


Figura 4.22: Mapas del prototipo con reducción de distancia entre A y B.

Respecto al mapa de la Figura 4.21, la topología al reducir la distancia que separa a los centros, Figura 4.22, se conserva. Ya que incrementa el traslape entre primitivas p_z , la magnitud de K_{ij} disminuye, y en consecuencia, aparecen cuencas y montañas más compactas, manteniendo la escala de los mapas de contornos.

Efecto de incrementar la distancia internuclear

La disminución del traslape entre las funciones de $\psi_2(z)$ incrementa la magnitud de K_{ij} , Figura 4.23, al aumentar la separación de A y B. En el mapa observamos que, a pesar de que las montañas internas siguen siendo las de mayor magnitud, las externas se acentúan, además, que la topología se conserva en orden y número de cuencas y montañas, creciendo la superficie que abarca cada una de éstas.

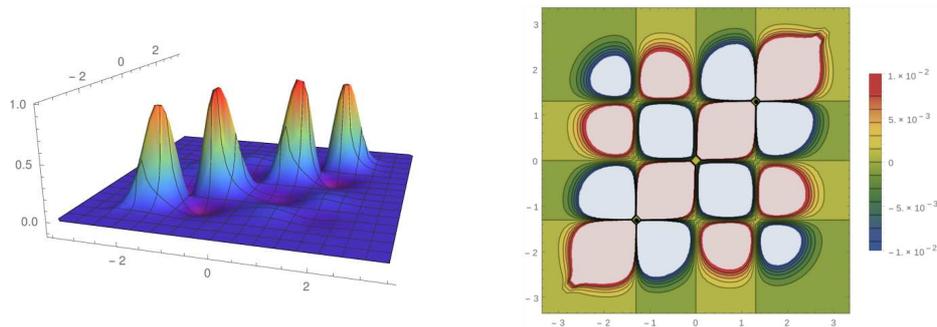


Figura 4.23: Mapas del prototipo con aumento de distancia entre A y B.

Al aparecer los nodos en las coordenadas de los centros, las regiones del mapa cubren por completo los máximos y mínimos asignados en la descripción de la Figura 4.21. Por ejemplo, $D_B E$ solamente cuenta con una montaña y una cuenca, ambas con una contribución sobre el máximo externo de B, mientras que el otro punto de evaluación se localiza en las inmediaciones de A, para obtener a la primera y si es aledaña a B, la segunda.

Efecto del cambio en las contribuciones individuales de las primitivas

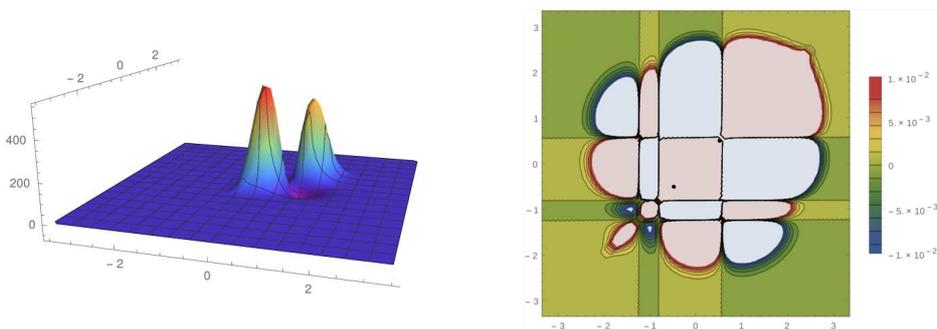


Figura 4.24: Mapas del prototipo con mayor contribución de las funciones en A.

La magnitud de K_{ij} incrementa al tener las funciones de A con mayor aportación, Figura 4.24, no obstante, solamente se observan dos máximos sobre la línea asociada a los elementos casi diagonles, que, análogamente con la Figura 4.21, corresponden al interno y externo de A.

En el mapa a contornos se presentan las montañas de B, cubriendo menor superficie. El nodo central se desplaza hacia detrás de B, apareciendo dos en esta sección. Por su cuenta, el nodo de A tampoco se observa en las coordenadas de éste. Las secciones positivas y negativas debidas a los canales no son uniformes en tamaño, aún así, siguen el orden del prototipo sin variaciones. Todas las correcciones en E son positivas.

D_B está cubierta por cuatro montañas y dos cuencas. Estando las dos contribuciones a lo largo de B y el primer nodo, la corrección en positiva y al pasar una a entre los nodos, ésta cambia de carácter, sin embargo, si dicha evaluación se localiza sobre la montaña externa de B, volvemos a $K_{ij} > 0$. Si movemos el primer punto a entre los nodos, tenemos dos posibilidades, correcciones positivas con la otra evaluación en tal sección, o negativa, con ese segundo punto sobre la montaña externa de B. Por último, si ambas contribuciones se sitúan detrás del segundo nodo, obtenemos $K_{ij} > 0$.

En $D_B E$, no importa la posición de la contribución entre A y B para determinar el carácter de la corrección, pero sí del punto de evaluación detrás de B. Siendo positiva en medio de B y $K_{ij} = 0$, pero negativa con éste a lo largo de los dos nodos, para volver a $K_{ij} > 0$ con la evaluación sobre la montaña externa de B. En tanto, en $D_A D_B$ se presenta el mismo comportamiento, cambiando el orden del carácter y con la primera contribución detrás de A. Aparece $K_{ij} > 0$ en la mayor parte de D_A , éstas incrementan de magnitud al reducir la distancia de ambas evaluaciones con su centro, pero si posicionamos una de las evaluaciones muy cerca de éste, la corrección es negativa. $D_A E$ complementa tal cuenca, que se presenta con una contribución sobre la montaña externa de A.

4.2 Sistemas moleculares

En los mapas de los sistemas moleculares, de manera similar a los prototipos, observamos simetría a partir del centro hacia los átomos, cuando los sistemas son homonucleares. Al ser heteronucleares, se tienen diferencias en las contribuciones de las funciones, que podemos comparar con el prototipo cuyas primitivas del centro A poseen mayor aportación. Se ha retirado la escala de colores de cada mapa, sin embargo siguen el orden de colores mostrado en los prototipos, esta vez, acotados en $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$. En cada caso, incluimos los valores esperados para la repulsión electrónica y sus componentes, que obtuvimos mediante el archivo wfn con ERI. Mantenemos las etiquetas A y B para referenciar la posición de los núcleos, con el orden de los prototipos, Figura 3.2b, señalados mediante puntos.

En este estudio preliminar, mostramos la descripción de la topología a dos niveles de teoría de cálculos cuánticos, Hartree-Fock y MP2, ambos con base mínima. Opinamos que, para caracterizar la interacción tipo σ de estos sistemas, en su estructura de equilibrio, estos cálculos son adecuados, ya que facilitan la identificación de los patrones de K_{ij} . Nuestro objetivo está enfocado en el comportamiento del integrando de intercambio, más no en la comparación entre métodos que incluyen, o no, correlación electrónica, sin embargo, sí precisamos que, a pesar de la poca variación, en unidades atómicas, del valor esperado para la repulsión electrónica, notamos cambios prominentes en la topología. En cuanto a la base empleada, utilizar una de mayor tamaño, impide detectar los efectos de enlaces simples, debido a que las primitivas

de valor angular más alto se manifiestan a través de nodos y patrones más complicados. A su vez, ésto es de utilidad para lograr conexiones con los prototipos de manera evidente. En el trabajo de sistemas de interés, elegimos un nivel teórico adecuado para su descripción.

4.2.1 Molécula de hidrógeno

El caso molecular más sencillo por estudiar es la molécula de hidrógeno. Partiendo de la descripción a nivel Hartree-Fock obtenemos un orbital molecular con número de ocupación igual a dos, es decir, el electrón de cada átomo se coloca en el orbital 1σ , por lo tanto, $K_{ij} = 0$, ya que los electrones se encuentran apareados y ésta es una interacción entre electrones del mismo espín. Se requieren, al menos, dos orbitales moleculares para observar su efecto, por tal motivo, es necesario emplear un método que involucre correlación electrónica. Por consiguiente, utilizando la función de onda a nivel MP2, con base STO-3G, aparecen dos orbitales moleculares, 1σ y $1\sigma^*$. Del orbital de enlace se toma una pequeña fracción de densidad electrónica y se coloca en el de antienlace, mostrado en el diagrama de la Figura 4.25.

El orbital $1\sigma^*$, a pesar de tener mayor energía respecto a 1σ , favorece la formación del enlace covalente entre los átomos de hidrógeno, pues la corrección cuántica disminuye la sobreestimación de la repulsión coulombica clásica en el sistema.

$$\langle \mathcal{J} \rangle = 1.3555 E_h \quad \langle \mathcal{K} \rangle = 0.6729 E_h \quad \langle \mathcal{V}_{e-e} \rangle = 0.6826 E_h$$

La magnitud de la corrección cuántica no permite conocer su comportamiento de manera local. Éste se observa en el mapa de la Figura 4.25, donde aparecen características del prototipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$, Figura 4.1, que simula la interacción $1\sigma_s \times 1\sigma_s^*$, obtenida según el diagrama de orbitales moleculares. $1\sigma_s$ se construye mediante la combinación lineal de funciones de tipo s en fase, mientras que $1\sigma_s^*$ cuenta con primitivas fuera de fase, que son las responsables del nodo al centro del mapa, del que provienen los canales que dividen al mapa en secciones positivas y negativas, además de permitir la aparición de cuencas en el área no diagonal. En tanto, sobre la línea casi diagonal, observamos dos montañas.

La repulsión electrónica clásica es sobreestimada en las regiones detrás de las coordenadas de cada núcleo, es decir, las superficies cubiertas por D_{H_A} y D_{H_B} tienen la capacidad para concentrar más electrones. El efecto cuántico de este enlace muestra que la densidad electrónica debe ser prominente en estas regiones respecto a E. En éstas, la corrección cuántica incrementa de magnitud a medida que las contribuciones se aproximan al átomo correspondiente. El mínimo de la superficie no diagonal está repartido entre las regiones $D_{H_A} D_{H_B}$, $D_{H_A} E$, $D_{H_B} E$, y E, en orden descendente de sección cubierta.

La región $D_{H_A} D_{H_B}$ busca contar con menor cantidad de densidad electrónica, ya que únicamente se presentan correcciones negativas, que aumentan de magnitud a razón del acercamiento de cada evaluación al núcleo respectivo. Por su parte, $D_{H_A} E$ está dividida en dos por el canal proveniente del origen del mapa, cambiando de carácter al cruzarlo. La sección con correcciones positivas posee su respectiva fracción del máximo sobre la línea asociada con los elementos casi diagonales, y la de correcciones negativas, del mínimo en la zona no diagonal. En los dos casos, una contribución debe colocarse sobre la montaña en D_{H_A} , mientras que la

otra evaluación determina el carácter de K_{ij} , aledaña a H_A , se puede incrementar la cantidad de densidad electrónica, mientras que al atravesar el punto crítico de enlace, inmediata a H_B , ésta debe reducirse. En cuanto a la región E, observamos que la repulsión clásica es sobreestimada, con ambas contribuciones a lo largo del PCE y uno de los átomos, y subestimada al aparecer una evaluación para cada átomo. Así, K_{ij} sugiere que en las inmediaciones de los núcleos se puede concentrar más densidad, para disminuir hacia el centro del mapa.

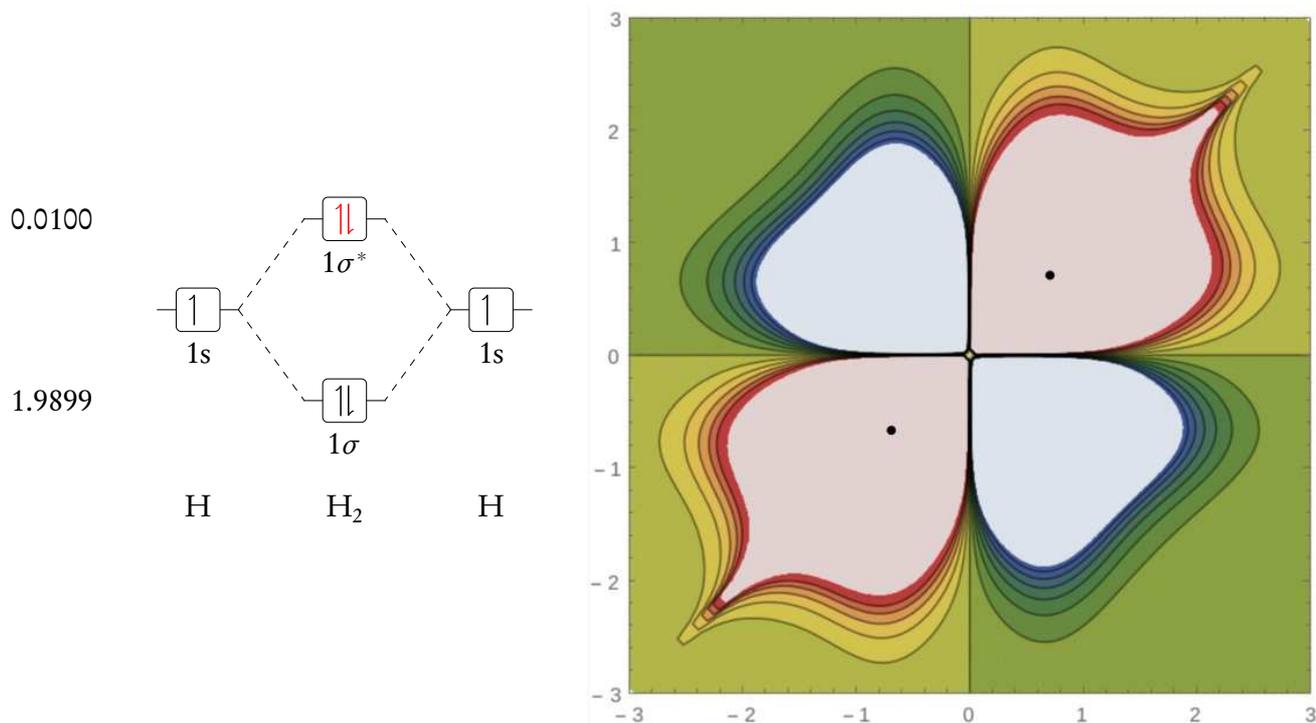


Figura 4.25: H₂ MP2/STO-3G. A la izquierda, el diagrama de orbitales moleculares con su respectivo número de ocupación. Marcamos en rojo la densidad promovida desde los basales, en negro. A la derecha, mapa de K_{ij} , con $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$.

A lo largo del eje internuclear, el integrando de intercambio es positivo y va reduciendo su magnitud hasta cero al punto medio del enlace. Una base más grande proporciona mayor flexibilidad a las funciones, con las que obtenemos una mejor descripción de la densidad electrónica en esta región. Como consecuencia, podemos prever que K_{ij} se vuelve no cero, uniendo los máximos sobre la línea de los elementos casi diagonales. Proponemos que con la inclusión de más orbitales moleculares, el mapa de K_{ij} adoptará patrones más particulares, relacionados con las características de la interacción, que serán de utilidad al analizarla, aunque para un estudio preliminar como éste, complica su identificación. Exploraremos esta idea en el estudio del hidruro de litio, en el que, a nivel MP2/STO-3G, contamos con más de dos orbitales moleculares.

4.2.2 Dímero de helio

A nivel de teoría Hartree-Fock, el dímero de helio presenta interacción de tipo no enlazante, con orden de enlace igual a cero. Dicha descripción es suficiente para observar el comporta-

miento del integrando de intercambio en el sistema. Cada átomo aporta dos electrones de su orbital atómico 1s, construyendo el diagrama de orbitales moleculares de la Figura 4.26, con repulsión entre electrones del mismo espín en 1σ y $1\sigma^*$.

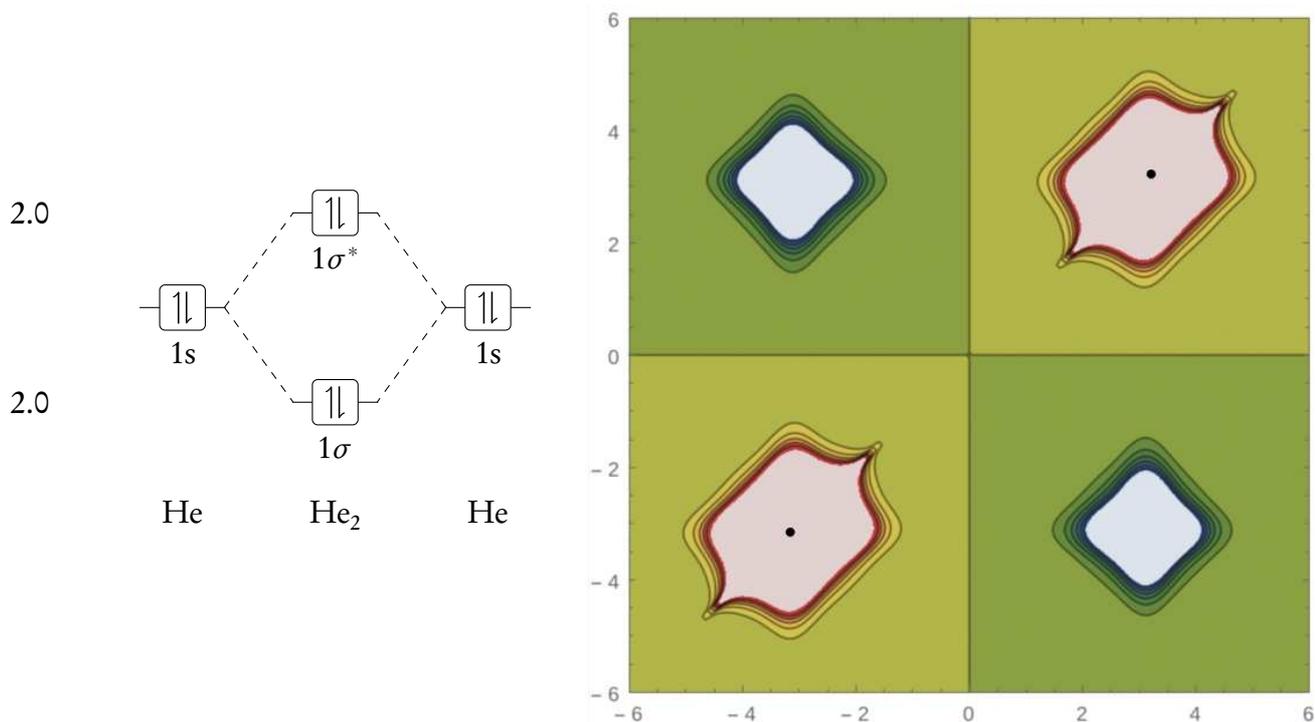


Figura 4.26: He₂ HF/STO-3G. A la izquierda, el diagrama de orbitales moleculares con su respectivo número de ocupación. Mapa de K_{ij} , con $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$.

Las funciones primitivas se comportan de manera similar que en H₂. 1σ no presenta nodos, puesto que, en la combinación lineal, todas las primitivas están en fase, en contraste con $1\sigma^*$, donde algunas están fuera de fase. Sin embargo, hay una diferencia que cambia la topología del mapa y es que la distancia entre los átomos incrementa, disminuyendo el traslape entre las funciones. Así, tomamos como referencia al prototipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$, con el efecto de aumentar la separación entre los centros, Figura 4.3. Mostramos el valor numérico de la repulsión electrónica:

$$\langle \mathcal{J} \rangle = 4.8626 E_h \quad \langle \mathcal{K} \rangle = 2.1114 E_h \quad \langle \mathcal{V}_{e-e} \rangle = 2.7512 E_h$$

El nodo de $1\sigma^*$ se refleja al centro del mapa, partiendo la línea de los elementos casi diagonales. De éste provienen los canales que seccionan al mapa según el carácter de K_{ij} .

Sobre el área casi diagonal se muestran dos máximos, éstos están centrados en las posiciones de los núcleos, ya que disminuir el traslape entre las funciones tiene como consecuencia recuperar el caso atómico, donde aparece solamente una montaña en cada helio. De manera que, la interacción entre los electrones en las posiciones aledañas a los núcleos, es sobreestimada y ahí deben concentrarse. A lo largo de la distancia entre las montañas de He_A y He_B, observamos la ausencia de correcciones de magnitud considerable, lo que permite apreciar su carácter no enlazante.

En la intersección de las regiones $D_{\text{He}_A} D_{\text{He}_B}$, $D_{\text{He}_A} E$, $D_{\text{He}_B} E$, y E , o en otras palabras, con las contribuciones en las coordenadas de los átomos, así como en sus inmediaciones, se subestima fuertemente la repulsión clásica, teniendo que retirar densidad electrónica.

$D_{\text{He}_A} D_{\text{He}_B}$ es la única región de este mapa en la que toda su superficie subestima la repulsión clásica. En D_{He_B} se sobreestima la repulsión clásica entre electrones, incrementando la magnitud de K_{ij} , a medida que ambas contribuciones se aproximan a dicho núcleo. $D_{\text{He}_B} E$ está cortado por uno de los canales, así, en la mitad derecha se subestima la repulsión coulombica, mientras que a la izquierda, es sobreestimada.

4.2.3 Hidruro de litio

Es turno de una interacción de tipo iónica. La función de onda perteneciente al hidruro de litio a nivel HF/STO-3G está compuesta por dos orbitales moleculares. El primero tiene contribución mayoritaria del átomo de litio, debido a los electrones de su primera capa, 1s, mientras que el segundo, σ_s , describe la interacción entre los orbitales atómicos de cada núcleo, como se muestra en el diagrama de la figura 4.27. En cuanto a primitivas, sobre el hidrógeno aparecen de tipo s, y, debido a la manera en la que se construye la base STO-3G, de tipo s y p, sobre el litio, no obstante, estas últimas tienen poca participación, entonces, su aportación es menor en la combinación lineal. Así, este análisis se enfoca en la interacción entre primitivas s.

El orbital 1s no presenta nodos y tiene un máximo de mayor magnitud en las coordenadas del litio en comparación con el correspondiente al hidrógeno, debido a la diferencia entre las densidades electrónicas asociadas a cada núcleo. Por su parte, en σ , observamos el nodo que se obtiene del orbital atómico 2s correspondiente a litio. Contamos con el valor numérico de la repulsión electrónica y sus componentes:

$$\langle \mathcal{J} \rangle = 5.8156 E_h \quad \langle \mathcal{K} \rangle = 2.1808 E_h \quad \langle \mathcal{V}_{e-e} \rangle = 3.6348 E_h$$

Empleando el prototipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$, al alejar los centros y aumentar la contribución de las funciones asociadas a uno de éstos, mostradas en las Figuras 4.3 y 4.4, respectivamente, podemos analizar el comportamiento de K_{ij} . LiH es una molécula heteronuclear, así, el nodo del orbital σ_s no se refleja en el centro del mapa, sino que está desplazado sobre la línea casi diagonal hacia las coordenadas del litio, debido a que sobre dicho núcleo están centradas las funciones con mayor magnitud. Como consecuencia, el mapa no presenta simetría respecto a éste, en otras palabras, el comportamiento del integrando no es el mismo para el átomo de hidrógeno y el de litio. El mapa se fracciona en secciones donde se subestima o sobreestima la repulsión clásica, mediante los canales que aparecen en el nodo. En el área casi diagonal, K_{ij} sugiere que los electrones pueden contenerse sobre las coordenadas de Li_A y en sus alrededores, en comparación con H_B , que observamos mediante los máximos presentes. Ésto justificado a través de la diferencia de densidades.

$D_{\text{Li}_A} D_{\text{H}_B}$ está cubierta por subestimaciones de la repulsión clásica, que incrementan de magnitud en razón de la disminución en distancia entre las coordenadas de los núcleos y la contribución correspondiente. Por su parte, en la región D_{Li_A} , la repulsión clásica es sobreestimada, así pues, al aproximar las evaluaciones a Li_A , aparece el máximo de los elementos casi

diagonales. K_{ij} sugiere que esta región es donde se concentra la mayor cantidad de densidad electrónica.

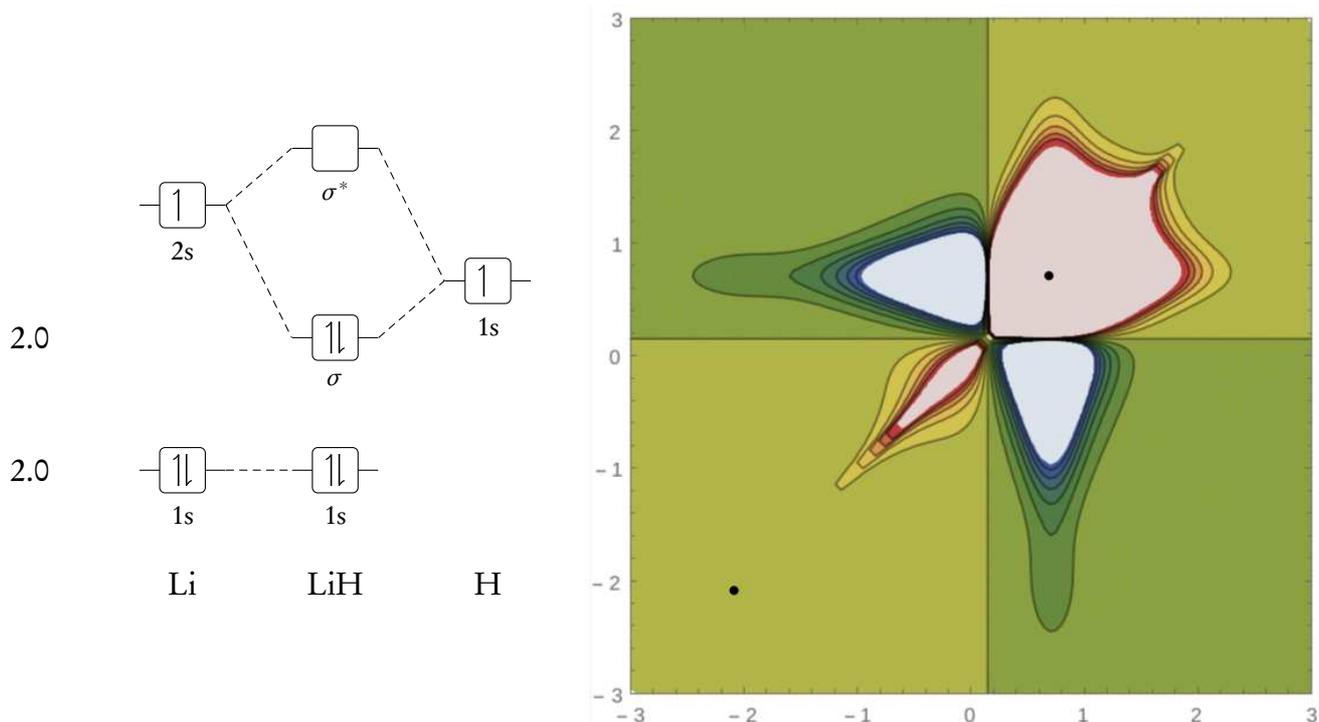


Figura 4.27: LiH HF/STO-3G. A la izquierda, el diagrama de orbitales moleculares con su respectivo número de ocupación. Mapa de K_{ij} , con $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$.

En tanto, la región $D_{H_B} E$ posee correcciones positivas y negativas, dominando las primeras, aunque de menor magnitud. El cambio de carácter se presenta al cruzar el canal, pasando de sobreestimaciones, con contribuciones cerca de H_B , a subestimaciones con una de éstas próxima a Li_A . En el área cubierta por la región $D_{Li_A} E$, la fracción negativa está compuesta por parte del mínimo de la zona no diagonal, con una primera contribución en cualquier posición a lo largo del camino que entre los átomos y la segunda, dentro del máximo de D_{Li_A} . En cuanto a las correcciones positivas, con la primera evaluación localizada en el intervalo del nodo y las coordenadas de este núcleo.

La región E está dividida en tres por los canales que se originan en el nodo. Con el aporte de ambas contribuciones en las inmediaciones de éste, próximas de las coordenadas de H_B , la repulsión clásica se sobreestima, al igual que con las contribuciones aledañas a las coordenadas de Li_A , mostrando que el efecto de K_{ij} permite que la densidad electrónica incremente tales máximos. Mientras que ésta debe decrecer con una evaluación inmediata a cada uno de los núcleos. Dicha disminución es más fuerte con la contribución próxima a H_B , cerca del nodo.

Para esta interacción, el integrando de intercambio señala que la densidad electrónica tiene preferencia para encontrarse en las inmediaciones de Li_A , así como su decrecimiento también desplazado hacia las regiones no diagonales que tienen relación con este núcleo, a pesar de la separación que hay entre éste y H_B . El efecto de la corrección cuántica no conecta a los átomos.

Al incorporar correlación electrónica, mediante MP2, utilizando la misma base, el número

de orbitales moleculares incrementa, pasando de dos a seis. A este nivel de teoría se excita una porción de densidad electrónica del orbital σ a orbitales de mayor energía, como mostramos en el diagrama de la Figura 4.28. La topología del mapa de K_{ij} es más compleja.

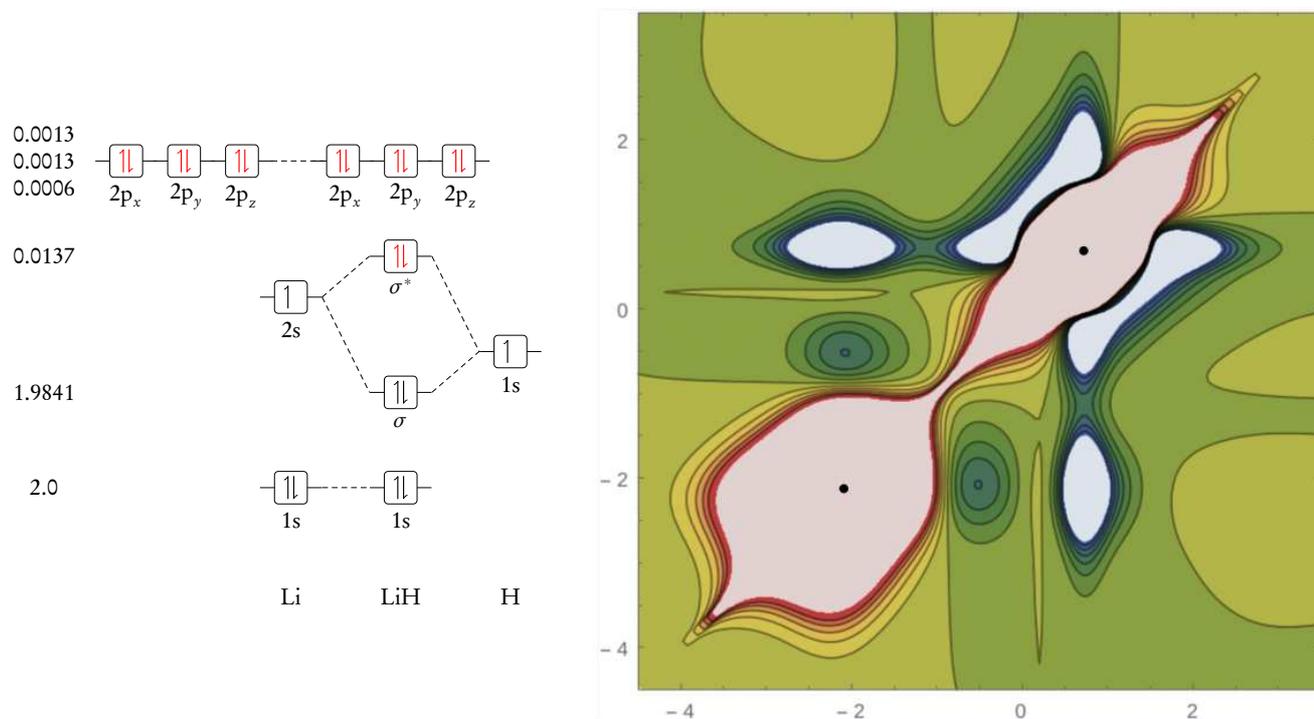


Figura 4.28: LiH MP2/STO-3G. A la izquierda, el diagrama de orbitales moleculares con su respectivo número de ocupación. Marcamos en rojo la densidad promovida desde los basales, en negro. A la derecha, el mapa de K_{ij} , con $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$.

La contribución de primitivas de tipo p es relevante debido a que se les ha asignado un número de ocupación diferente de cero en la función de onda, sin embargo, en virtud de la alineación de la molécula al eje z, las primitivas de tipo p_x y p_y no son consideradas. Por lo anterior, el análisis de la interacción entre los orbitales moleculares únicamente se enfoca en cuatro de los seis disponibles, descartando del diagrama a $2p_x$ y $2p_y$, Figura 4.28. En las moléculas que se han presentado, el número de orbitales moleculares es dos, así que los mapas obtenidos corresponden a la interacción entre éstos. Mientras que en el actual, observamos que la topología del mapa es más complicada, debido a que éste es el resultado de la suma de aportaciones respecto a la interacción entre los cuatro orbitales moleculares, que podemos separar para facilitar su análisis empleando los prototipos. Obtenemos seis mapas, Figura 4.29, que etiquetamos con los orbitales moleculares utilizados en la evaluación de K_{ij} .

Los tres mapas superiores, de la Figura 4.29, corresponden al integrando de intercambio evaluado entre el orbital del core, $1s$, y los tres restantes. Debido a la diferencia en aportación de las primitivas, como consecuencia de la desigualdad de densidad electrónica entre los átomos, la topología se refleja cerca de Li_A . En las inmediaciones de éste, la repulsión coulombica se sobreestima, permitiendo la concentración de electrones, tanto en la parte trasera, como en la de enlace. En contraste, sobre el sector no diagonal, aparecen secciones en las que se subestima

la interacción clásica de electrones, teniendo que disminuir en cantidad.

Por su parte, los tres mapas inferiores muestran fuertes correcciones positivas preferentemente en la cercanía de H_B . El número de nodos complica la topología de los mapas, ya que aparecen cuencas y montañas en la superficie no diagonal, que se perciben como efecto de la incorporación de funciones tipo p_z . De manera general, domina la densidad electrónica a lo largo del camino internuclear, entre y detrás de los núcleos, teniendo que disminuir en su alrededor, sobre los elementos no diagonales. Estos mapas han sido comparados con los prototipos desarrollados, donde notamos semejanzas que permiten corroborar las interacciones que se obtienen en el diagrama de orbitales moleculares, Figura 4.28. Los seis mapas son similares a la combinación de los efectos que tiene el incremento de la distancia entre los centros y de la contribución correspondiente a las funciones de A. Los tres superiores, del prototipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$, Figuras 4.3 y 4.4. En tanto, los tres inferiores con $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) - \chi_{p_{zB}}(z))$, debido a la presencia de máximos y mínimos en la región no diagonal, Figuras 4.15 y 4.16.

En el mapa de la Figura 4.28 observamos que, si bien, como resultado de los tres mapas relacionados con el orbital del core, aparecen las contribuciones de mayor magnitud para Li_A , éstas se sobreponen a la topología de los orbitales de mayor energía, donde se presenta la interacción con H_B , que permite notar los patrones característicos de esta interacción. Se pierde la uniformidad de las secciones de carácter positivo y negativo obtenidas por los canales que provienen de los nodos en las primitivas, e incluso, éstos no se aprecian debido a la suma de los seis mapas, que muestra la sobreestimación de la repulsión clásica a lo largo del camino internuclear, conectando a los máximos asociados cada átomo. Además, E completa los mínimos en la zona no diagonal, del resto de las regiones.

La montaña sobre H_B decae más lento hacia los elementos no diagonales, por lo que su base cubre más superficie, comparada con la correspondiente a Li_A . La repulsión coulombica es corregida positivamente más fuerte en D_{H_B} respecto a D_{Li_A} . Así, la corrección cuántica sugiere que la densidad electrónica se incrementa en mayor medida dentro de las inmediaciones del hidrógeno, en razón al litio, mientras que en posiciones alejadas al PCE, ésta debe ser menor. D_{H_B} es la única región del mapa donde la sobreestimación de la repulsión clásica domina. Las correcciones positivas incrementan de magnitud a medida que se reduce la distancia entre las contribuciones y las coordenadas de H_B . Por su parte, en D_{Li_A} , obtenemos un máximo con las evaluaciones próximas entre sí y las coordenadas del núcleo, no obstante, también se presenta una sección en la que debe retirarse densidad electrónica. Ésto ocurre con una contribución alejada a este átomo, y otra en su montaña trasera.

Una cuenca de la sección no diagonal está repartida entre las regiones $D_{Li_A} D_{H_B}$, $D_{Li_A} E$, $D_{H_B} E$ y E , con evaluaciones sobre las coordenadas de los átomos, donde debe reducirse la cantidad de densidad electrónica. Observamos una porción de la superficie cubierta por $D_{Li_A} E$ correspondiente al máximo de Li_A , al tener evaluaciones cercanas a las coordenadas del núcleo. A medida que éstas se alejan, la corrección cambia a negativa, formando las cuencas en el área no diagonal. Se aprecian dos cuencas que están conectadas mediante contribuciones inmediatas al PCE, donde su magnitud decrece, no obstante, aparecen rodeando las montañas ubicadas sobre la línea asociada a los elementos casi diagonales. K_{ij} sugiere que se debe retirar densidad

electrónica con evaluaciones cercanas a ambos átomos, así como con éstas próximas al litio y en la combinación del hidrógeno con el PCE. Esta última, dentro de $D_{H_B}E$.

Los dos niveles de teoría utilizados difieren en la topología de los mapas de K_{ij} , Figuras 4.27 y 4.28, en gran parte, como consecuencia del incremento en el número de orbitales moleculares utilizados al incluir correlación electrónica. Desde el punto de vista del valor esperado para el intercambio, éste disminuye entre la descripción a nivel Hartree-Fock y MP2, al igual que la repulsión electrónica clásica y la total. La variación de $\langle \mathcal{K} \rangle$, en unidades atómicas, ocurre a partir del segundo decimal, sin resultar evidente que para esto, el comportamiento del integrando muestre cambios prominentes de manera local.

$$\langle \mathcal{J} \rangle = 5.7986 E_h \quad \langle \mathcal{K} \rangle = 2.1714 E_h \quad \langle \mathcal{V}_{e-e} \rangle = 3.6272 E_h$$

En el caso de estudio del dímero HF – ClF, al mismo nivel de teoría, con una pequeña variación configuracional, notaremos diferencias significativas en los mapas de K_{ij} relacionadas con $\langle \mathcal{K} \rangle$ cercanos entre sí.

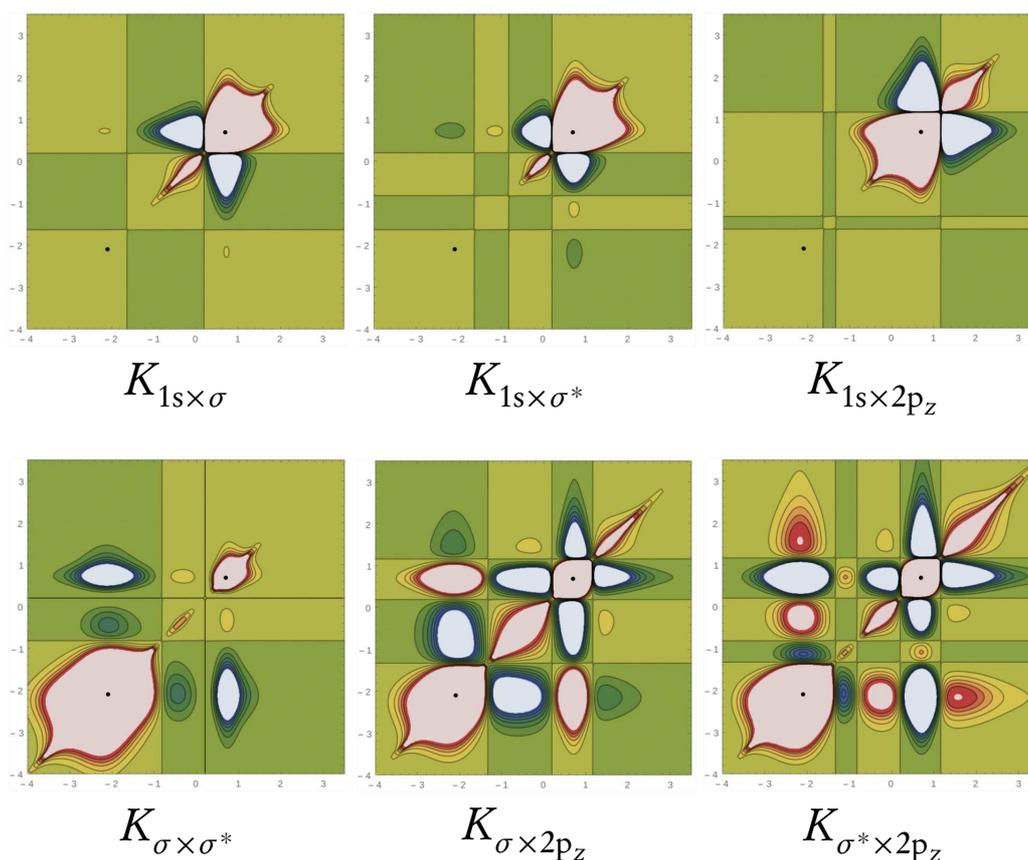


Figura 4.29: Mapas del integrando de intercambio evaluados con dos diferentes orbitales moleculares del hidruro de litio, a nivel MP2/STO-3G, con $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$.

4.2.4 Molécula de nitrógeno

Mostramos un sistema donde la interacción de los átomos es predominantemente debida a orbitales de tipo p. La teoría de orbitales moleculares predice que en la molécula de nitrógeno, los orbitales de tipo π son los que le confieren estabilidad. En la Figura 4.30 se encuentra el diagrama de orbitales moleculares correspondiente, de manera general, ya que puede cambiar dependiendo del nivel de teoría utilizado. Bajo el argumento del alineamiento de la molécula sobre el eje z, los orbitales que tienen únicamente funciones de tipo p_x y p_y se desprecian, por lo que, de contar con siete orbitales, se pasa a cinco.

El mapa de la Figura 4.30 tiene contribución tipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$, $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$ y $(\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$, principalmente. Los tres con el aumento de la separación entre A y B, Figuras 4.3, 4.11 y 4.19. Debido al primer prototipo, aparecen dos máximos sobre la línea de elementos casi diagonales y una cuenca fuera de ésta. Sin embargo, la topología característica del mapa corresponde a la combinación del segundo y tercer prototipo, con funciones p_z , donde también aparecen máximos sobre el área no diagonal. Los nodos del camino internuclear desaparecen al sobreponer las interacciones de los orbitales moleculares, por lo que las montañas están conectadas. La corrección cuántica muestra que, a lo largo del camino entre N_A y N_B , se deben concentrar los electrones, incluso en la parte trasera de éstos.

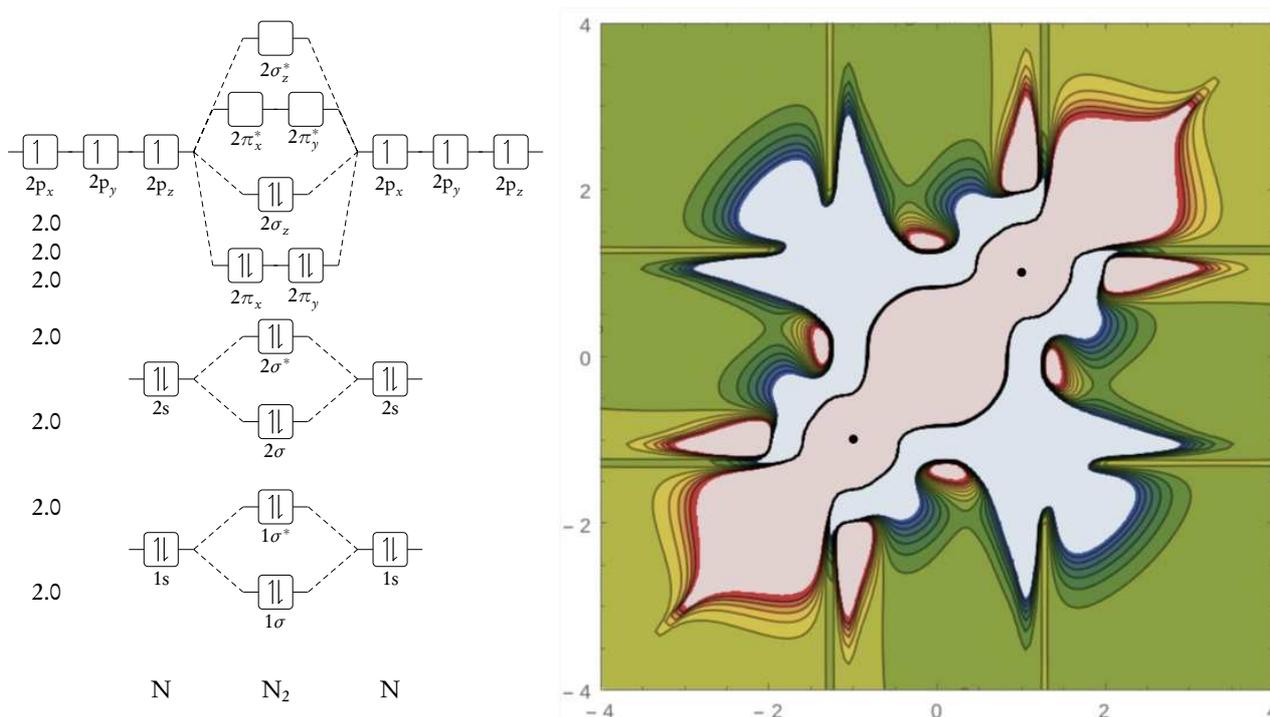


Figura 4.30: N₂ HF/STO-3G. A la izquierda, el diagrama de orbitales moleculares con su respectivo número de ocupación. Mapa de K_{ij} , con $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$.

En la superficie no diagonal se presenta un mínimo que los cubre casi por completo, así

también, cuatro montañas. Se debe disminuir la cantidad de densidad electrónica en todas las regiones del mapa. La cuenca separa a los máximos sobre la línea casi diagonal de los correspondientes al sector no diagonal. La corrección negativa de mayor magnitud se posiciona en la intersección de $D_{N_A}E$, $D_{N_B}E$, $D_{N_A}D_{N_B}$ y E , con contribuciones en las coordenadas de cada átomo.

La región D_{N_B} posee secciones en las que la repulsión electrónica clásica se sobreestima y subestima, dominando las que permiten la presencia de electrones. Evaluando en las inmediaciones de N_B , la repulsión clásica es fuertemente corregida. Con ambas contribuciones cercanas, las correcciones positivas forman la montaña externa del núcleo, mientras que al alejarlas, con una próxima a N_B , observamos la porción de cuenca y montaña sobre elementos no diagonales. Notemos que las evaluaciones se mantienen dentro del máximo externo. En tanto, la región $D_{N_B}E$ complementa la montaña de la zona no diagonal D_{N_B} , además, se aprecia otro máximo sobre la superficie no diagonal, con contribuciones aledañas al PCE y a las coordenadas del núcleo de referencia. observamos la necesidad de retirar densidad electrónica en el resto de la región.

$D_{N_A}D_{N_B}$ es la región donde casi la totalidad de su superficie corresponde a valores subestimados de la repulsión clásica, en otras palabras, donde se requiere disminuir la concentración de electrones. Solamente en dos pequeñas fracciones, ésta debe incrementar, evaluando con una contribución próxima a uno de los átomos y la otra, sobre el máximo externo del átomo opuesto. Por su parte, en E , K_{ij} apunta que la densidad electrónica debe tener mayor cantidad entre N_A y N_B . En las inmediaciones de PCE, el máximo decae más lento que sobre los núcleos, por lo que cubre mayor superficie de la región. Esta descripción, así como la cuenca que cubre casi por completo a los elementos no diagonales, y las cuatro montañas debidas a las funciones p_z , son las características de la topología del integrando de intercambio que permiten la identificación de esta interacción química.

Proporcionamos el valor numérico de la repulsión electrónica, y sus componentes para este sistema, a nivel HF/STO-3G:

$$\langle \mathcal{J} \rangle = 73.9201 E_h \quad \langle \mathcal{K} \rangle = 13.0995 E_h \quad \langle \mathcal{V}_{e-e} \rangle = 60.8206 E_h$$

Al incluir correlación electrónica, y promover una pequeña fracción de la densidad electrónica de los orbitales basales a los virtuales, a nivel teórico MP2/STO-3G, se involucra la interacción del resto de los orbitales con funciones p fuera de fase.

De manera similar al estudio a nivel HF/STO-3G, se descartan los orbitales que tienen contribución de funciones de tipo p_x y p_y , pasando de diez orbitales moleculares a seis. Observamos que las interacciones principales son de tipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$, $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$, $(\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$ y por último, $(\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) - \chi_{p_{zB}}(z))$, donde las que se relacionan con $2\sigma_z^*$ tienen menor contribución por contar con un número de ocupación menor que el resto de los orbitales, Figuras 4.1, 4.9, 4.17 y 4.5, respectivamente. Los máximos sobre los núcleos están conectados mediante sobreestimaciones de la repulsión coulombica. El efecto de las funciones de tipo p es notorio con la presencia de montañas en la sección no diagonal, que ahora se encuentran

unidas.

En D_{N_A} se sobreestima y subestima la repulsión clásica, tal que el primer carácter es mayoritariamente presente. El integrando de intercambio señala que detrás de N_A , la repulsión clásica es sobreestimada, siendo esta sección, capaz de alojar más electrones. En tanto, la cuenca del sector no diagonal presenta su mayor magnitud en la intersección de las regiones $D_{N_A} E$, $D_{N_B} E$, $D_{N_A} D_{N_B}$ y E , con contribuciones en las coordenadas de los átomos. Ésta separa a las correcciones positivas de la línea casi diagonal respecto a las dos montañas del área no diagonal, con las que la densidad electrónica debe incrementar desde frente a uno de los átomos hasta el final de su máximo externo, bordeando a las correcciones negativas. Una de las montañas fuera de la casi diagonal está contenida por la región $D_{N_A} E$, mientras que sobre el resto de su superficie, se deben de retirar electrones.

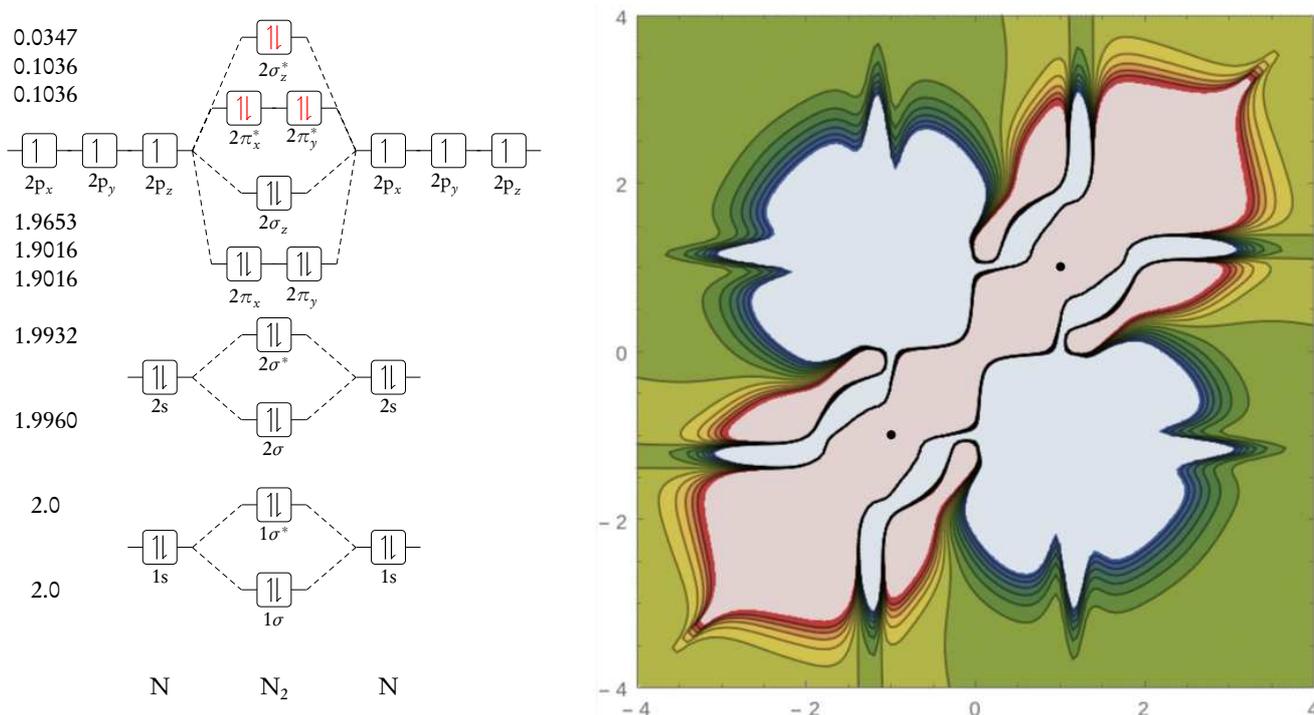


Figura 4.31: N_2 MP2/STO-3G. A la izquierda, el diagrama de orbitales moleculares con su respectivo número de ocupación. Marcamos en rojo la densidad promovida desde los basales, en negro. A la derecha, mapa de K_{ij} , con $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$.

$D_{N_A} D_{N_B}$ está cubierta por repulsión clásica subestimada, así que la corrección busca reducir a la densidad electrónica en esta región, con contribuciones en las montañas externas de N_A y N_B . Por otro lado, en E , también debe disminuir la cantidad de electrones, con evaluaciones cerca del PCE, ya que la unión de los máximos decae rápidamente, en comparación al contar con una contribución cerca de alguno de los átomos. El comportamiento de K_{ij} sugiere que, para esta interacción, los electrones deben encontrarse a lo largo del camino internuclear, pero en mayor medida, detrás de cada núcleo.

Es importante observar el cambio en la topología de los mapas de K_{ij} , a nivel Hartree-Fock y MP2, al incluir funciones de tipo p_z fuera de fase, y a pesar de una variación pequeña,

en unidades atómicas, del valor esperado de la repulsión electrónica.

$$\langle \mathcal{J} \rangle = 72.6761 E_h \quad \langle \mathcal{K} \rangle = 12.9177 E_h \quad \langle \mathcal{V}_{e-e} \rangle = 59.7584 E_h$$

4.2.5 Molécula de flúor

La molécula de flúor es otro ejemplo en el que la aportación de los orbitales p es importante. Esta unión covalente está descrita por el diagrama de orbitales moleculares de la Figura 4.32, de manera descriptiva, ya que éste puede cambiar según en nivel teórico empleado. Nueve orbitales moleculares están ocupados, sin embargo, cuatro de éstos tienen aportación de funciones de tipo p_x y p_y , así que son descartados.

A partir de cinco orbitales moleculares obtenemos diez mapas de K_{ij} , tal que su suma se representa en el mapa de la Figura 4.32. Con dichos mapas observamos, principalmente, interacciones de tipo $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$, $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$ y $(\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$, Figuras 4.1, 4.9 y 4.17. Los dos últimos son los que predominan, con la tendencia de los máximos en los elementos no diagonales. Sobre la línea casi diagonal no aparecen nodos, las montañas están conectadas, así, la corrección cuántica advierte que, tanto en la distancia entre los átomos, como detrás, se debe de concentrar densidad electrónica. En tanto, sobre las zonas no diagonales se aprecian cuatro montañas alargadas, dos dependen de la extensión de las montañas externas correspondientes a cada átomo, mientras que las dos restantes, del máximo sobre el PCE. También se presenta una cuenca en todas las regiones del mapa, que separa a las montañas en la línea de los elementos casi diagonales de las ubicadas en sectores no diagonales. Ésta posee su magnitud más alta en la intersección entre $D_{F_A}E$, $D_{F_B}E$, $D_{F_A}D_{F_B}$ y E , con contribuciones en las coordenadas de N_A y N_B , por lo que se requiere disminuir densidad en esta sección.

En D_{F_A} , la corrección positiva es predominante, señalando que se puede alojar más electrones en esta región. Notemos que tal máximo decae más rápido hacia las regiones no diagonales, respecto al que se ubica sobre el PCE, por lo que la concentración de densidad electrónica debe ser mayor entre los núcleos. Así, en la sección E , la montaña sobre la línea casi diagonal decae lentamente hacia el área no diagonal a medida que las contribuciones disminuyen su separación con el PCE, mientras que decae rápidamente al incrementar ésta. Rodeando ese contorno, la cuenca de la zona no diagonal completa el resto del área.

Por su parte, $D_{F_A}E$ cubre a dos montañas fuera de la casi diagonal, ambas con una contribución en común, en las inmediaciones de F_A . La cuenca que cubre el resto de la superficie de ésta, incrementa de magnitud en razón de la reducción en distancia respecto a las contribuciones y el flúor. La región del mapa que cuenta únicamente con subestimaciones de la repulsión clásica es $D_{F_A}D_{F_B}$. En ésta, la magnitud de la corrección negativa aumenta al aproximar una de las contribuciones a cada átomo.

Anexamos el valor numérico de las integrales de repulsión electrónica correspondientes:

$$\langle \mathcal{J} \rangle = 133.1445 E_h \quad \langle \mathcal{K} \rangle = 20.3443 E_h \quad \langle \mathcal{V}_{e-e} \rangle = 112.8002 E_h$$

Con el estudio a nivel MP2/STO-3G, se promueve una pequeña parte de la densidad electrónica hacia el orbital de antienlace, Figura 4.33, donde el número de ocupación de éste es pequeño comparado con resto, trayendo como consecuencia que su contribución posea magnitudes pequeñas. Utilizando este diagrama notamos que hay aportación de diez orbitales en la formación de la molécula, sin embargo, por su alineación, se reducen a seis.

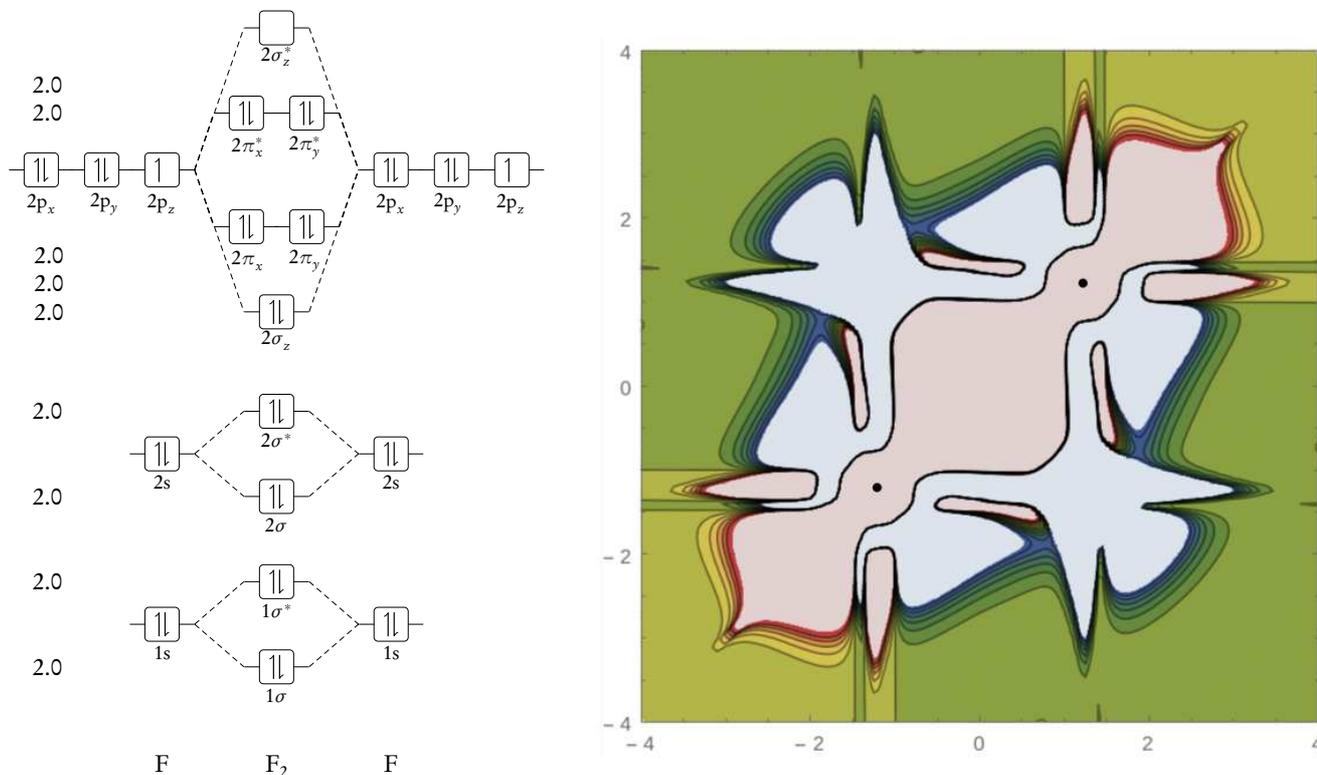


Figura 4.32: F₂ HF/STO-3G. A la izquierda, el diagrama de orbitales moleculares con su respectivo número de ocupación. Mapa de K_{ij} , con $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$.

A partir de los seis orbitales moleculares, obtenemos quince mapas de K_{ij} , y con su suma, el mapa de la Figura 4.33, donde desaparece el orden de las correcciones positivas y negativas debido a los canales que provienen de los nodos. Observamos con dichos mapas que la interacción entre los átomos es comparable con los prototipos $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z))$, $(\chi_{s_A}(z) + \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$, $(\chi_{s_A}(z) - \chi_{s_B}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z))$ y finalmente, $(\chi_{p_{zA}}(z) + \chi_{p_{zB}}(z)) \times (\chi_{p_{zA}}(z) - \chi_{p_{zB}}(z))$, siendo dominantes los que emplean funciones primitivas de tipo p, por la aparición de montañas sobre las secciones no diagonales, Figuras 4.1, 4.9, 4.17 y 4.5. Los nodos en los elementos casi diagonales desaparecen, por lo que el integrando de intercambio señala que, a lo largo del camino internuclear, así como detrás de los átomos, se puede concentrar la densidad electrónica. Las montañas externas de cada núcleo cubren mayor superficie respecto a las que se encuentran entre F_A y F_B, por lo que la corrección más fuerte se encuentra en D_{F_A} y D_{F_B}.

Apreciamos cuatro máximos en los elementos fuera de la casi diagonal, dos con contribu-

ciones en las inmediaciones de alguno de los átomos y el PCE, mientras que los otros dos, en la montaña externa de tal núcleo. Además de la cuenca que cubre una porción de todas las regiones, con su mayor magnitud entre las regiones $D_{F_A} E$, $D_{F_B} E$, $D_{F_A} D_{F_B}$ y E . La subestimación de mayor magnitud se encuentra con contribuciones sobre las coordenadas de los átomos. K_{ij} indica que se requiere disminuir la cantidad de electrones en casi toda la superficie no diagonal.

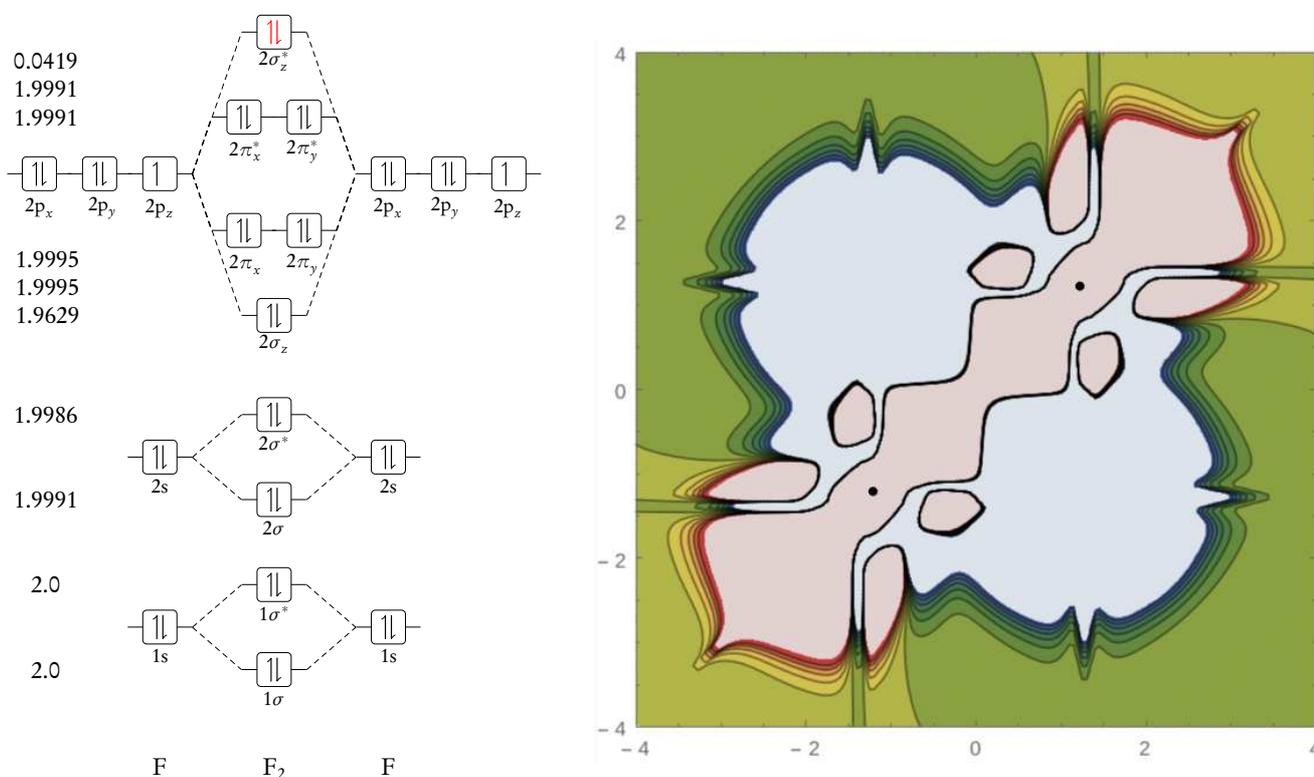


Figura 4.33: F_2 MP2/STO-3G. A la izquierda, el diagrama de orbitales moleculares con su respectivo número de ocupación. Marcamos en rojo la densidad promovida desde los basales, en negro. A la derecha, mapa de K_{ij} , con $-1 \times 10^{-3} E_h \leq K_{ij} \leq 1 \times 10^{-3} E_h$.

Al centro del camino internuclear, en E , las correcciones positivas que conectan a las montañas de cada átomo decaen rápidamente, y al aproximar las contribuciones con alguno de los núcleos, es lento. En cambio, con una contribución inmediata a F_A , y otra a F_B , se requiere retirar densidad electrónica. Sobre la región $D_{F_A} D_{F_B}$, el mínimo aparece con ambas contribuciones posicionadas dentro de las montañas externas de los átomos. $D_{F_B} E$, posee secciones donde la repulsión clásica se sobreestima y subestima. Contiene dos de las montañas sobre área no diagonal, que se separan del máximo en la línea casi diagonal mediante la cuenca que cubre casi por completo su superficie.

La repulsión electrónica disminuye al incorporar correlación electrónica y sucede, principalmente, porque disminuye la repulsión coulombica, ya que en la corrección cuántica, la variación aparece en el segundo decimal, y aunque ésta es relativamente pequeña, sí observamos cambios en la topología de los mapas de K_{ij} , que es parte de nuestro objetivo.

$$\langle \mathcal{J} \rangle = 132.4805 E_h \quad \langle \mathcal{K} \rangle = 20.3064 E_h \quad \langle \mathcal{V}_{e-c} \rangle = 112.1741 E_h$$

4.2.6 Enlace de halógeno: HF – ClF

Partimos del análisis presentado por Stone en [22], donde muestra la correlación del ángulo θ entre el aceptor y donante del enlace de halógeno, Figura 3.7, y la energía de interacción, tabulada por componentes, obtenidos a través de la metodología SAPT/DFT. En el Apéndice A, el lector encontrará un resumen de este esquema. Observamos que la energía de interacción se comporta como una parábola, cuyo mínimo corresponde a la estructura lineal del dímero, es decir, en $\theta = 0^\circ$, y que, comparando sus extremos, la estructura con $\theta = 30^\circ$ posee menor magnitud respecto a $\theta = -30^\circ$. El componente de intercambio mantiene esta tendencia. Por su parte, la energía de interacción electrostática es el término atractivo que domina, sin embargo, los componentes de dispersión e inducción también contribuyen. El primer término de éstos, es el más asimétrico desde el centro del mapa, pues atrae fuertemente a los monómeros con $\theta = -30^\circ$ en comparación con $\theta = 30^\circ$, en tanto, la energía de inducción se aprecia parecida a una constante a lo largo de la variación angular, mientras que el componente de dispersión muestra un máximo suave en $\theta = 0^\circ$.

Inesperadamente, Stone [22] encontró que, si bien, el término electrostático es el componente más importante de la energía de interacción, el de intercambio es responsable de la direccionalidad del enlazamiento. Cabe señalar que la energía de intercambio bajo el esquema SAPT/DFT es diferente al intercambio canónico de Hartree-Fock, ya que el intercambio a nivel DFT depende de la definición de cada funcional. Por lo que, como primer acercamiento, pretendimos encontrar si K_{ij} canónico de Hartree-Fock definido en la Ecuación 2.8 sigue la tendencia encontrada por Stone [22]. En tal caso, empleamos este intercambio en la caracterización de la interacción química para una función de onda dada, analizando la topología de los mapas de la corrección cuántica para el enlace de halógeno.

Con el objetivo de encontrar dicha correlación, implementamos la evaluación de integrales de repulsión electrónica, ERI, en particular, la integral de intercambio. Partimos del archivo wfn que se expresa en términos de las funciones primitivas involucradas en la base utilizada. El lector puede encontrar las herramientas matemáticas utilizadas en ERI dentro del Apéndice B. La cantidad total de integrales a evaluar, $nInt$, está dada como la potencia cuatro del número de primitivas, $nPrim$:

$$nInt = nPrim^4$$

para reducir este número de integrales, utilizamos la propiedad de hermiticidad:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle = \langle \nu\mu | \lambda\sigma \rangle = \langle \nu\mu | \sigma\lambda \rangle = \langle \sigma\lambda | \mu\nu \rangle = \langle \sigma\lambda | \nu\mu \rangle = \langle \lambda\sigma | \mu\nu \rangle = \langle \lambda\sigma | \nu\mu \rangle$$

de tal manera que evaluamos un número mínimo de integrales, $nIntMin$. Formamos $nPrim(nPrim+1)/2$ pares de números desde la unidad hasta $nPrim$, con los cuales a su vez, construimos $nIntMin$ cuartetos, que son los índices de las primitivas a utilizar. Tenemos:

$$nIntMin = \frac{\frac{nPrim(nPrim+1)}{2} \left(\frac{nPrim(nPrim+1)}{2} + 1 \right)}{2}$$

Para almacenar un número de doble precisión necesitamos 64 bits, que equivalen a 8 bytes. Con $nIntMin$ integrales, requerimos $8 \times nIntMin$ bytes, y en un GB tenemos 1024^3 bytes, de

forma que:

$$\frac{8 \times n\text{IntMin}}{1024 \times 1024 \times 1024} \text{ GB}$$

Escribimos las integrales en un archivo de tipo binario, donde no aumentan los bytes guardados, a diferencia del código ASCII¹. Por ejemplo, el archivo *wfn* de la molécula de agua, a nivel HF/STO-3G, contiene 21 funciones primitivas, por lo que necesitaremos 0.19 MB para almacenar 26796 integrales, mientras que 1.45 MB para 194481 integrales, con las que no utilizamos la simetría de los índices. Por otro lado, para el dímero HF-ClF, con la base empleada en este trabajo, DGDZVP, el archivo *wfn* cuenta con 107 primitivas, creando un archivo binario de 0.12 GB, haciendo uso de la propiedad de hermiticidad. Empleando más allá de 180 primitivas, la memoria de una computadora promedio se ve superada, por lo que ERI no construye una matriz de cuatro índices para las operaciones necesarias, sino que busca dentro de la lista del archivo binario, elemento por elemento, incrementando en gran medida el tiempo de ejecución.

Por ahora, ignoramos la reducción de integrales a evaluar mediante la sugerencia de Schwarz, como lo presentan Whitten en [30] y Häser *et al.* en [31]:

$$|\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle| \leq \sqrt{\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle} \sqrt{\langle \nu\nu | \sigma\sigma \rangle}$$

donde, con las integrales diagonales, podemos estimar si la integral $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ es menor que un valor de tolerancia, proporcionando la pauta para que ésta sea calculada o no. También existen otros esquemas que permiten reducir el número de integrales a evaluar, por ejemplo, el más reciente de Lambrecht y Ochsenfeld en [32], mediante expansión multipolar.

Realizamos un intento modesto de paralelizar el código utilizando OpenMP, sin embargo, no rindió una reducción significativa del tiempo de CPU, debido a que el algoritmo involucra dos operaciones costosas del proceso IO, input y output, siendo inviable para paralelizar en comparación con otras estructuras de código.

Debido a la necesidad de disminuir el número de funciones primitivas en la base utilizada, llevamos a cabo una revisión bibliográfica, con la que encontramos que Kozuch *et al.* [26], concluyen que el funcional M06-2X proporciona una buena estimación en el cálculo de geometrías y energías de disociación en enlaces de halógeno. Así también, Siiskonen *et al.* [29], muestran que la combinación M06-2X/DGDZVP reproduce adecuadamente las energías de disociación de referencia, tal que esta base arroja resultados con mayor precisión que una triple-zeta.

Utilizamos *Mo1pro* para los cálculos cuánticos con nivel teórico M06-2X/DGDZVP, de tal manera que el archivo de tipo *wfn* se construye mediante 107 funciones primitivas, permitiendo a ERI la evaluación de la integral bielectrónica directamente con el uso de la matriz de cuatro índices. En cada configuración estructural corregimos el error de superposición de base mediante el cálculo de cada dímero utilizando todas las funciones de la base, considerando al dímero restante como un “dummy”. En la Tabla 4.1 reportamos la energía de interacción entre los dímeros, obtenida para cada una de las variaciones angulares, así como su componente de intercambio y el intercambio canónico de Hartree-Fock, evaluados mediante ERI y confirma-

¹Al almacenar los resultados de ERI en formato ASCII, cada integral requiere de 22 bytes, siendo casi tres veces más grande que un archivo de tipo binario.

dos por Molpro. El nivel de teoría que utilizamos reproduce la parábola correspondiente a la energía de interacción encontrada por Stone [22], con su mínimo en la estructura lineal.

	30°	20°	10°	0°	-10°	-20°	-30°
${}^{\text{DFT}}E_{\text{int}}$	-6.6209	-11.3839	-14.7058	-15.9488	-15.0847	-12.1413	-7.7543
${}^{\text{DFT}}K$	6.0307	4.1631	3.2003	3.4424	4.7473	7.0768	9.9601
${}^{\text{HF}}K$	21.8454	19.4942	18.3517	18.6516	20.4052	23.4008	27.2293

Tabla 4.1: Valores de la energía de interacción, ${}^{\text{DFT}}E_{\text{int}}$, y de intercambio, ${}^{\text{DFT}}K$, expresadas en kJ mol^{-1} , a nivel M06-2X/DGDZVP, e intercambio de Hartree-Fock, ${}^{\text{HF}}K$.

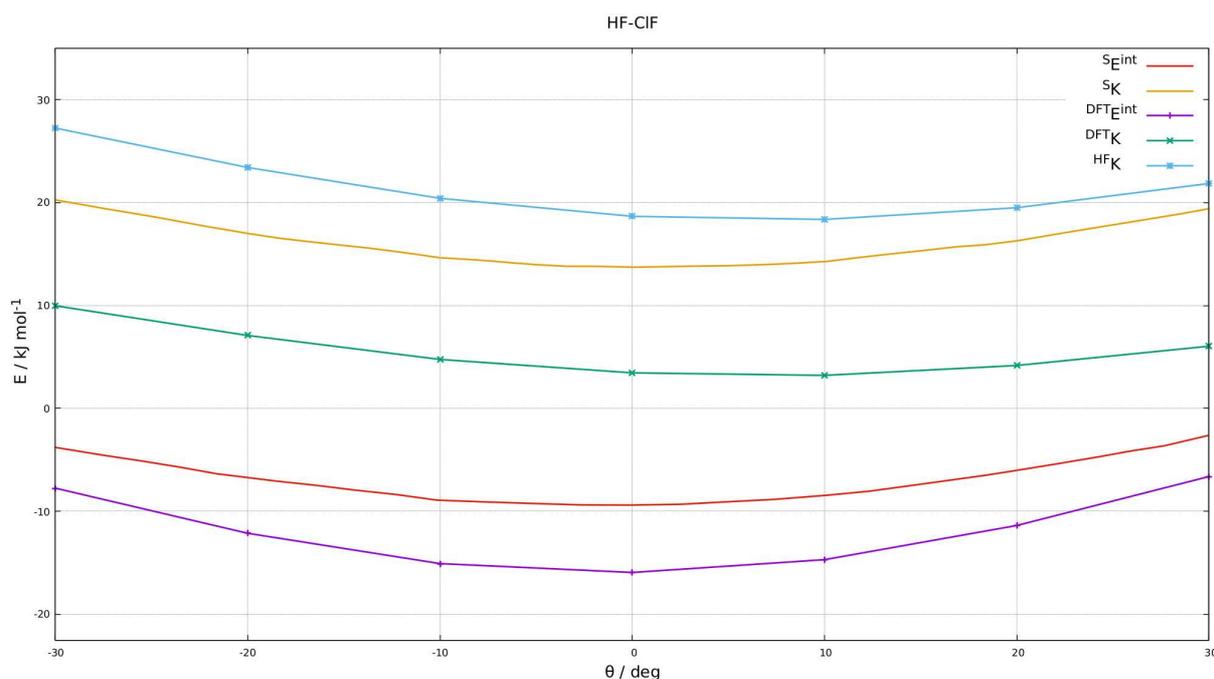
La Gráfica 4.34 muestra los valores de la energía de interacción y de intercambio reportados por Stone en [22], que comparamos con los obtenidos en este desarrollo. Observamos que la energía de interacción de M06-2X/DGDZVP sigue la tendencia esperada, a pesar de situarse en valores negativos de mayor magnitud. Por su parte, el intercambio empleado por el funcional de Minnesota toma la forma de una parábola, similar al intercambio mostrado por Stone [22] a través del esquema SAPT/DFT. Sin embargo, su mínimo no se encuentra en $\theta = 0^\circ$, sino que está trasladado hacia $\theta = 10^\circ$, además, a lo largo de la variación angular, su magnitud se reduce. En los extremos de las dos curvas, $\theta = 30^\circ$ es menor respecto a $\theta = -30^\circ$. En tanto, la curva del intercambio de Hartree-Fock mantiene el comportamiento del intercambio del funcional utilizado, diferenciándose al encontrarse a valores más elevados de energía, incluso, referente a los resultados de Stone [22]. Notemos que, tanto en los extremos de ${}^{\text{DFT}}K$, como de ${}^{\text{HF}}K$, la separación en energía entre $\theta = 30^\circ$ y $\theta = -30^\circ$ es más pronunciada, respecto a ${}^{\text{S}}K$.

Como hemos visto en lo anterior, la correlación observada por Stone en [22], entre la energía de interacción y la inclinación de los dímeros, se reproduce al nivel teórico que hemos empleado. Así también, con una variación despreciable del ángulo, observamos que el comportamiento del valor esperado para el intercambio de M06-2X, y el proveniente de la definición canónica de Hartree-Fock, concuerdan con la tendencia reportada por Stone [22]. Con ambos como desarrollo previo, podemos analizar los cambios en la topología de los mapas de K_{ij} , en razón del incremento angular.

Con la información del archivo wfn, podemos proponer el diagrama de orbitales moleculares perteneciente a cada dímero, Figura 4.38, según la energía asociada a cada uno de éstos, así como la contribución de las funciones por átomo. A pesar de que wfn contiene primitivas de tipo d, éstas no cuentan con aportación de magnitud parecida a las de tipo s y p, de manera que únicamente aparecen orbitales que corresponden a las últimas. Contamos con dieciocho orbitales moleculares, pero solamente trabajamos con diez, sin perder de vista la alineación sobre el eje z, ya que ocho cuentan con aportación de funciones sobre los ejes y y x. Utilizamos las herramientas de los resultados previos, por lo que esperamos que la interacción de los orbitales más internos, con funciones s predominantes, permita observar, en la topología, máximos sobre los elementos casi diagonales y mínimos en la zona no diagonal, mientras que en los que dominan las de primitivas de tipo p_z , como característica, montañas en el área no diagonal.

A través del programa wfnanalysis de Acacias [23], procedimos a analizar los componen-

tes de la función de onda de HF – ClF. Éste cuenta con un algoritmo que permite enfocar el estudio de los coeficientes, en la combinación lineal, de cada función primitiva de dos átomos en la construcción de los orbitales moleculares, colocando un valor umbral que se compare con tales contribuciones. Considerando que las aportaciones más altas están relacionadas con un umbral más alto, modificamos éste entre el flúor aceptor y el cloro donador del enlace de halógeno, filtrando los orbitales que menos interactúan en ambos átomos, así, las contribuciones más importantes se encuentran en primitivas de tipo p_z , siendo la interacción, en la configuración lineal, entre funciones p_z del átomo de flúor y p_z del cloro.



Gráfica 4.34: Variación de la energía de interacción y su componente de intercambio respecto al ángulo de inclinación entre los monómeros de HF – ClF. $S E^{\text{int}}$ y $S K$ son los valores reportados por Stone en [22], para la energía de interacción y su intercambio, respectivamente.

Las Figuras 4.35, 4.36 y 4.37 muestran los mapas de K_{ij} respecto a la distancia entre los átomos de flúor y cloro. Hemos restado el mapa de cada dímero al mapa total de HF – ClF, observando el comportamiento de las correcciones a la repulsión clásica entre éstos. Colocamos el átomo de cloro en el origen, por lo que, siguiendo el orden del resto de las moléculas, lo etiquetamos como Cl_A y al flúor, F_B . Disminuimos un orden de magnitud en las correcciones de los mapas de contornos respecto a los anteriores, para lograr identificar las diferencias de pequeña magnitud en la topología.

Sobre el núcleo Cl_A , la corrección cuántica positiva indica una sobreestimación de la repulsión clásica, sugiriendo que se incremente la cantidad de densidad electrónica, mientras que a su alrededor, con dos cuencas sobre la línea asociada a elementos casi diagonales y una fuera de, ésta debe disminuir. Por su parte, en F_B se reduce el número de electrones dentro de un mínimo, mientras que en su periferia, incrementa, en la montaña de la línea casi diagonal. A diferencia de los mapas de la serie de moléculas, donde la densidad electrónica debe concentrarse

a lo largo de la distancia que separa a los núcleos, en éste, la repulsión clásica es sobreestimada y subestimada, es decir, además observamos regiones en las que ésta debe decrecer, con una cuenca frente a cada núcleo. El mínimo de mayor superficie pertenece al átomo de cloro, y es el encargado de la conexión entre las montañas correspondientes. Hacia el centro del mapa se presenta una disminución en la magnitud de las correcciones positivas, percibida como dos máximos conectados por un punto de silla, el primero asociado a F_B y el segundo, como interno entre Cl_A y F_B . Han desaparecido los nodos del mapa, y con ellos, la uniformidad de los canales con los que cambia el carácter de la corrección.

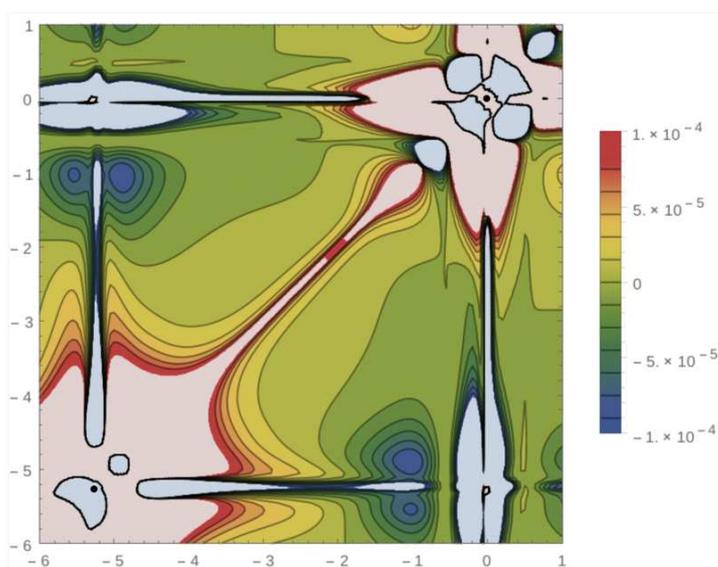


Figura 4.35: Mapa de K_{ij} del átomo de flúor, en la sección inferior izquierda, y el átomo de cloro, en la superior derecha, del dímero HF-ClF, con $\theta = 0^\circ$.

D_{Cl_A} cubre dos mínimos y una porción de máximo. El efecto predominante de K_{ij} en esta región es incrementar la concentración densidad electrónica. Al igual que ocurre en D_{F_B} , a medida que las evaluaciones se alejan del átomo, no obstante, ésta debe disminuir en las inmediaciones de F_B . Sobre $D_{Cl_A} D_{F_B}$, con contribuciones en las coordenadas de los átomos, se sobreestima la repulsión clásica, al igual que con la aportación de la cuenca trasera de Cl_A y la correspondiente a F_B . Fuera de dichas secciones, observamos que es la región donde es más fuerte el efecto del carácter negativo de K_{ij} , por lo que sugiere retirar densidad electrónica en la mayoría de su superficie.

Debido a la distancia entre los átomos, la región E es la que cuenta con mayor superficie del mapa, mientras que $D_{Cl_A} E$ y $D_{F_B} E$ crecen a lo largo. $D_{F_B} E$ contiene una porción del máximo sobre la línea casi diagonal, así como de dos mínimos en zona no diagonal. Según la corrección cuántica, la densidad electrónica puede alojarse en la sección conformada por una contribución detrás de F_B , y otra, en el camino internuclear, hasta el punto de silla de los máximos sobre la casi diagonal. Fuera de ésta, el resto de las evaluaciones de K_{ij} sugieren reducir la concentración de electrones, principalmente en las inmediaciones del átomo de flúor y el camino internuclear, hasta la cuenca de la línea casi diagonal que rodea al cloro. De tal manera que las aportaciones, respecto a las correcciones positivas de esta región, se encuentran en posiciones aledañas a F_B ,

mientras que las negativas, a lo largo de E, cercanas a Cl_A .

Por su parte, $D_{Cl_A} E$ cuenta con tres mínimos y tres máximos, de los cuales, dos forman parte de las montañas sobre la superficie casi diagonal. El integrando de intercambio señala que, en el contorno del máximo de Cl_A , la cantidad de electrones debe disminuir, para que, una vez incrementada la distancia entre las evaluaciones y dicho átomo, ésta aumente. Sin embargo, a medida que una de las contribuciones se fija inmediata a este núcleo, y la otra se aproxima a F_B , las correcciones vuelven a ser negativas, regresando a restringir la concentración de densidad electrónica. En esta región, dominan las correcciones positivas con evaluaciones inmediatas a Cl_A , mientras que las negativas se presentan fuertemente en las cercanías con F_B .

Notemos que, comparando las dos regiones anteriores, en general, la concentración de densidad electrónica se favorece en posiciones aledañas a cada uno de los átomos, en tanto que al tener contribución de ambos, ésta debe reducirse.

El máximo correspondiente a F_B es el que cubre mayor superficie del mapa, y gran parte aparece en E. Éste se encuentra conectado con el máximo interno, que a su vez, colinda con la cuenca frente a Cl_A . Las correcciones con contribuciones cercanas entre sí, a lo largo de la distancia entre las cuencas frontales a cada átomo, tienen carácter positivo. Contar con secciones en las que la densidad electrónica requiera decrecer, desde el punto de vista de K_{ij} , es una característica de este tipo de interacción, al comparar con los ejemplos moleculares previos.

Mostramos los mapas de K_{ij} para $\theta = 30^\circ$ y $\theta = -30^\circ$, en los que encontramos diferencias en la topología respecto al mapa con $\theta = 0^\circ$. La Gráfica 4.34 muestra que, comparando los extremos de la parábola, el intercambio de la configuración con $\theta = 30^\circ$ es menor que con $\theta = -30^\circ$, por consiguiente, la topología también será distinta en éstos. En tanto, en razón del análisis de los componentes de la función de onda, al incrementar la inclinación, la interacción entre las funciones p_z de los átomos de cloro y flúor, disminuye, siendo cada vez más prominente la interacción de primitivas tipo p_y del donador del enlace de halógeno, y p_z del aceptor. Con la variación angular, las funciones que rotan son las centradas sobre el átomo de cloro, mientras que las del flúor, no presentan cambios.

HF - ClF con $\theta = 30^\circ$

Sobre las regiones D_{Cl_A} , $D_{Cl_A} E$ y E, observamos que Cl_A está rodeado casi uniformemente por correcciones de carácter negativo. K_{ij} sugiere que en tal sección debe reducirse fuertemente la cantidad de electrones. En cambio, F_B queda fuera de la cuenca, mientras que su frontal está próxima a desvanecerse, de manera que, en general, el integrando de intercambio advierte que en posiciones aledañas al átomo de flúor, se favorece el alojamiento de más densidad electrónica.

En E, la montaña interna cubre menor superficie, debido a la reducción en magnitud de las sobreestimaciones a la repulsión clásica en tal sección. Las correcciones positivas del punto silla, que solía unir a este máximo con el correspondiente a F_B , también presentan dicho efecto, de tal manera que las correcciones negativas las superan en magnitud, invirtiendo el carácter de K_{ij} en éste. Ahora observamos que tales máximos tienen entre sí, a un mínimo. Notemos que, a medida que ángulo de inclinación aumenta, desde la óptica del integrando de intercambio, debe reducirse la concentración de densidad electrónica a lo largo del camino internuclear.

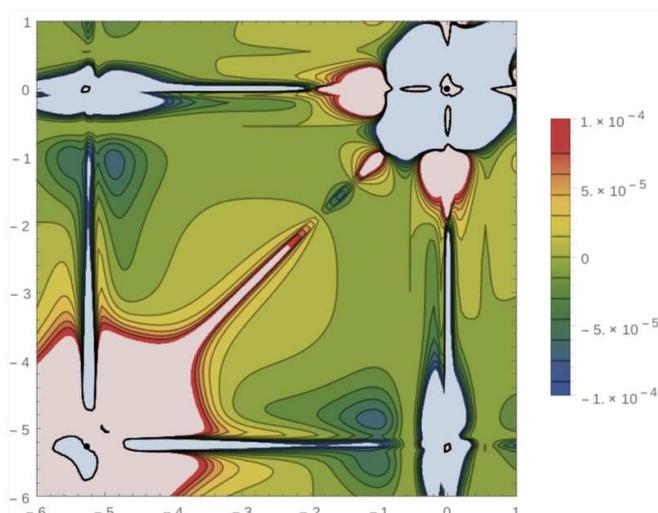


Figura 4.36: Mapa de K_{ij} del átomo de flúor, en la sección inferior izquierda, y el átomo de cloro, en la superior derecha, del dímero HF – ClF, con $\theta = 30^\circ$.

HF – ClF con $\theta = -30^\circ$

En el estudio actual, esta variación angular es la que posee mayor energía de intercambio. F_B continúa dentro de un mínimo y rodeado de sobreestimaciones a la repulsión clásica. La magnitud de las correcciones, en las regiones $D_{Cl_A}E$ y $D_{F_B}E$, disminuye. Por su parte, D_{Cl_A} evita, casi por completo, el aumento en la concentración de electrones.

El cambio más significativo se presenta sobre el camino internuclear, en la región E, ya que la cuenca que bordea al átomo de cloro, se extiende. Lo que señala que, de acuerdo con K_{ij} , se reduce fuertemente la facilidad de alojar electrones entre los dos átomos. Además, con el aumento en superficie de ésta, el máximo asociado a F_B , cada vez se aprecia más compacto.

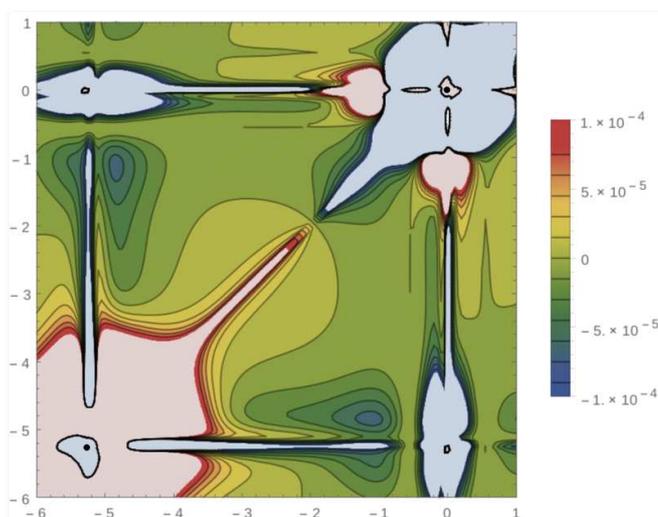


Figura 4.37: Mapa de K_{ij} del átomo de flúor, en la sección inferior izquierda, y el átomo de cloro, en la superior derecha, del dímero HF – ClF, con $\theta = -30^\circ$.

Variación angular:

Mediante el desarrollo de la variación angular del donador del enlace de halógeno, correspondiente al dímero HF – Cl, observamos un incremento en la subestimación de la repulsión electrónica clásica en las inmediaciones de Cl_A , mientras que, rodeando a F_B , se mantiene la sobreestimación. Es decir, al aumentar la inclinación, en la sección del mapa relacionada con el átomo de flúor, se conserva la capacidad de aumentar la concentración de densidad electrónica, mientras que en posiciones aledañas al átomo de cloro, ésta debe reducirse. En general, a lo largo del camino entre los núcleos, observamos, desde el punto de vista de la corrección cuántica, la necesidad de retirar electrones, para configuraciones estructurales lejos de la linealidad.

A través de esta rotación no contamos con el efecto del traslape que tendrían los orbitales con primitivas p_y y p_x del donador con las funciones p_z del aceptor del enlace de halógeno. No obstante, sí observamos los cambios en la topología de los mapas con el alejamiento de las primitivas p_z del cloro y flúor que encontramos en el traslape frontal, con correcciones negativas.

Con la información presentada, el cambio de la topología en los mapas muestra que K_{ij} sugiere una descripción un tanto más dinámica, con un flujo de densidad electrónica, partiendo de uno de los átomos, hacia el otro, debido al aumento o reducción de la capacidad para concentrar electrones, dado por el carácter del integrando. A pesar de que el componente electrostático se comporta casi como una constante, según lo reportado por Stone en [22], K_{ij} señala la reducción de densidad electrónica en las inmediaciones del cloro, con el incremento del ángulo de inclinación, mediante un flujo de electrones desde Cl_A , hacia F_B .

Tomando la definición del enlace de halógeno de IUPAC [15], una característica esencial es que el átomo donador del enlace debe ser capaz de aceptar electrones que provienen del átomo aceptor del enlace, que concuerda con las correcciones positivas para el mapa con $\theta = 0^\circ$ en las secciones cercanas a Cl_A , y que, en los mapas con $\theta = 30^\circ$ y $\theta = -30^\circ$, ocurre lo contrario, donde K_{ij} sugiere retirar densidad electrónica en las inmediaciones de Cl_A , reduciendo su capacidad de aceptar electrones.

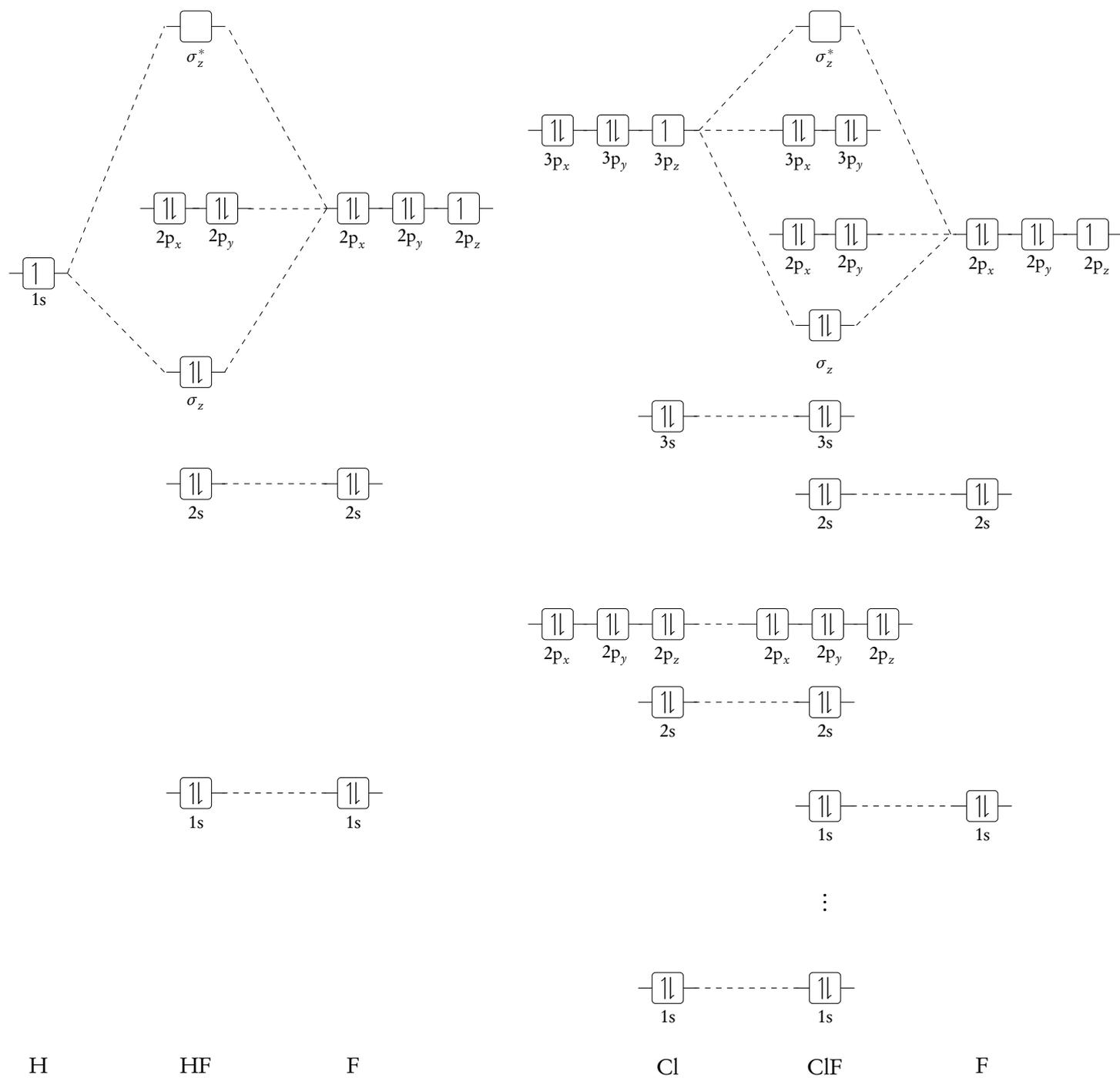


Figura 4.38: Diagramas de orbitales moleculares de HF y ClF.

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

Sin lugar a duda, a lo largo de este trabajo de tesis hemos aprendido bastante sobre el comportamiento de la repulsión entre electrones del mismo espín, al pasar de una variable global, el intercambio, a patrones locales de su integrando. Mediante la descripción topológica de los mapas de K_{ij} caracterizamos los tipos de interacción propuestos en el desarrollo de esta tesis.

- Comenzamos con cortes de K_{ij} a lo largo la línea internuclear, enfocados en modelos simples, prototipos que representan interacciones entre funciones de tipo s y p, con el fin de detectar patrones dominantes en el enlace químico, encontrando que:
 - **primitivas tipo s:** apreciamos montañas a lo largo del camino internuclear, así como cuencas en regiones no diagonales. En general, observamos únicamente un nodo que separa los máximos casi diagonales.
 - **primitivas tipo p_z :** el número de nodos a lo largo del camino internuclear incrementa, por lo que también aumenta el número de montañas. Una distinción clara es que, además de presentarse mínimos sobre sectores no diagonales, también aparecen máximos.
 - **primitivas tipo s y p_z :** los máximos en zonas no diagonales son señal del uso de funciones p_z , sin embargo, la magnitud de K_{ij} indica la presencia de funciones s, puesto que de utilizar solamente p_z , ésta es menor, respecto a incluir s.

este apartado nos permitió formar un conjunto de vocabulario básico requerido para caracterizar los mapas del integrando de intercambio de sistemas moleculares.

- Aplicamos la información anterior a tipos de interacciones frecuentes en la química. De esta manera, desde la óptica del integrando de intercambio, exploramos regiones del enlace donde la repulsión electrónica clásica es sobreestimada o subestimada:
 - **covalente:** el comportamiento de K_{ij} es el mismo para ambos átomos, que se encuentran unidos mediante correcciones positivas, es decir, sobreestimaciones de la repulsión coulombica. Ésto señala un incremento en la concentración de densidad electrónica a lo largo del camino internuclear. En tanto que en zonas no diagonales, aledañas a los elementos casi diagonales, observamos predominantemente correcciones negativas.
 - **iónico:** debido a que la densidad electrónica se desplaza preferentemente hacia alguno de los átomos, se pierde la simetría del mapa de K_{ij} , desde el origen hacia los núcleos. No obstante, se mantiene su conexión por medio de correcciones positivas, y la aparición de correcciones negativas en su contorno.

- **no enlazante:** la topología del mapa cuenta con la forma original de las funciones utilizadas, comparando con el prototipo de los centros alejados y el traslape entre primitivas reducido. Los átomos no están conectados a través de K_{ij} de magnitud comparable con el resto de los sistemas.
- El estudio de interés que abordamos se enfocó en el enlace de halógeno, donde tomamos como ejemplo al complejo HF – ClF, en virtud del resultado inesperado que correlaciona a $\langle \mathcal{K} \rangle$ y su geometría:
 - HF – ClF: Se pierde la simetría del mapa que muestra la interacción entre los átomos de cloro y flúor. Observamos que en la estructura de equilibrio aparecen correcciones positivas a la repulsión clásica a lo largo del camino internuclear, por lo que K_{ij} sugiere que se incrementa la concentración de densidad electrónica en dicha región. Sin embargo, durante el desarrollo de la variación angular, a medida que la estructura se aleja de la linealidad, K_{ij} muestra que la repulsión clásica es subestimada en zonas cercanas al cloro, por lo que se requiere disminuir el alojamiento de electrones, señalando un flujo de densidad hacia los sectores aledaños al flúor. De tal manera, se reduce la capacidad del cloro de aceptar electrones, contrario a la característica principal de un donador de este tipo de interacción.

Ya que la manera de abordar a este último tipo de interacción es más dinámica, respecto a las anteriores, al tener presente un cambio estructural, concluimos que el integrando de intercambio sugiere un flujo de electrones, favoreciendo su concentración en regiones en las que el integrando es positivo, y disminuyéndola donde es negativo.

- Aunado al análisis de la correlación entre $\langle \mathcal{K} \rangle$ y la topología de los mapas de K_{ij} , implementamos ERI, un programa que evalúa las integrales de repulsión electrónica. Corroboramos sus resultados con Molpro para sistemas con primitivas tipo s, p, d y f.

Perspectivas

- Debido a que todavía tenemos mucho de lo que deseamos saber sobre el integrando de la energía canónica de intercambio, resultará interesante extender esta caracterización a otros tipos de interacciones, en las que las interpretaciones convencionales han resultado complicadas, por ejemplo, en sistemas con desplazamiento de carga.
- Enfocarnos en un mejor esquema de recursión para ERI, el cuello de botella de los cálculos *ab initio* y DFT, además de su paralelización, representarán nuestro siguiente reto.

APÉNDICE A

SAPT/DFT

Como lo menciona el título del Apéndice, en éste brindamos una descripción matemática de la teoría de perturbaciones adaptada por simetría. Al igual que la principal ventaja de este esquema, esperamos que esta sección facilite al lector la interpretación de los componentes de la energía de interacción.

En primer lugar, consideremos la aproximación de Born-Oppenheimer sobre los átomos de un dímero, y que sus monómeros sean rígidos. La interacción molecular se define como:

$$E_{\text{int}}(\mathbf{R}, \omega_A, \omega_B, \Xi_A, \Xi_B) = E_{\text{AB}}(\mathbf{R}, \omega_A, \omega_B, \Xi_A, \Xi_B) - E_A(\Xi_A) - E_B(\Xi_B) \quad (\text{A.1})$$

donde E_{AB} es la energía total del dímero, E_A la energía correspondiente al monómero A, mientras que ω_A representa sus ángulos de Euler en las coordenadas de referencia de laboratorio y Ξ_A , sus coordenadas internas. La misma notación se utiliza para el monómero B. Por su parte, \mathbf{R} es la distancia entre los centros de masa de los monómeros, que, usualmente, fijamos como el valor promedio de vibración.

A.1 Evaluación de la energía de interacción

Existen dos maneras para evaluar E_{int} . La primera alternativa es el método de supermolécula, que utiliza un nivel de teoría alto, típicamente MP2/4 o CISD(T), para calcular la energía del dímero y sus monómeros, obteniendo la diferencia entre éstas, según la Ecuación A.1. Debido a que el costo computacional de los métodos post-Hartree-Fock es proporcional al grado de recuperación de la energía de correlación, el método de supermolécula se limita a sistemas pequeños.

La segunda alternativa es el acercamiento perturbativo, con el esquema SAPT, donde se expresa el hamiltoniano y la energía mediante una expansión de polarización. Su ventaja más importante es la interpretación de los componentes resultantes, ya que éstos corresponden a cantidades con sentido químico, tales como la interacción de tipo electroestática, de momento inducido, de dispersión, entre otras. Un mérito más de esta expansión es que la E_{int} se evalúa de manera eficiente respecto al método supermolécula.

A.2 La expansión de polarización

Partimos de la ecuación de Schrödinger para el dímero y los monómeros:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_A \Psi_A &= E_A \Psi_A \\ \mathcal{H}_B \Psi_B &= E_B \Psi_B \\ \mathcal{H}_{\text{AB}} \Psi_{\text{AB}} &= E_{\text{AB}} \Psi_{\text{AB}} \end{aligned}$$

También se cumple que la interacción sea dada por la diferencia entre el hamiltoniano del dímero y los correspondientes a los monómeros, por lo que podemos considerar al potencial \mathcal{V} como una perturbación. De esta manera, llegando a la división del hamiltoniano \mathcal{H}_{AB} como:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{AB} &= \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B + \lambda\mathcal{V} \\ &= \mathcal{H}^{(0)} + \lambda\mathcal{V}\end{aligned}$$

así, el sistema no perturbado consiste en los monómeros sin interactuar, descrito por:

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_A(\mathbf{r}_1)\Psi_B(\mathbf{r}_2)$$

entonces podemos aplicar $\mathcal{H}^{(0)}$ a $\Psi^{(0)}$, considerando que \mathcal{H}_A sólo actúa sobre Ψ_A y \mathcal{H}_B sobre Ψ_B , escribimos:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^{(0)}\Psi^{(0)} &= (\mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B)\Psi_A\Psi_B \\ &= \Psi_B\mathcal{H}_A\Psi_A + \Psi_A\mathcal{H}_B\Psi_B \\ &= (E_A + E_B)\Psi_A\Psi_B \\ &= E^{(0)}\Psi^{(0)}\end{aligned}$$

$E^{(0)}$ representa la energía de orden cero del dímero. Ya que, tanto la función de onda Ψ_{AB} , y la energía de interacción intermolecular, E_{int} , dependen de $\lambda\mathcal{V}$, podemos expresarlas como una serie de potencia en λ :

$$\begin{aligned}\Psi_{AB} &= \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots \\ E_{\text{int}} &= E_{\text{int}}^{(0)} + \lambda E_{\text{int}}^{(1)} + \lambda^2 E_{\text{int}}^{(2)} + \dots\end{aligned}$$

para el orden cero, $\Psi_{AB} = \Psi^{(0)}$, y $E_{\text{int}}^{(0)} = 0$. El método de expansión de polarización se realiza sobre E_{int} . Sustituimos la expansión para el dímero en la ecuación de Schrödinger, así:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{AB}\Psi_{AB} &= E_{AB}\Psi_{AB} \\ (\mathcal{H}^{(0)} + \lambda\mathcal{V})\Psi_{AB} &= (E_{\text{int}} + E^{(0)})\Psi_{AB} \\ \mathcal{H}^{(0)}\Psi_{AB} - E^{(0)}\Psi_{AB} &= E_{\text{int}}\Psi_{AB} - \lambda\mathcal{V}\Psi_{AB} \\ \mathcal{H}^{(0)}(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) &= (\lambda E_{\text{int}}^{(1)} + \lambda^2 E_{\text{int}}^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) \\ -E^{(0)}(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) &= -\lambda\mathcal{V}(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots)\end{aligned}$$

tomamos el lado izquierdo de la anterior, y expandimos:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^{(0)}(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) &= \mathcal{H}^{(0)}\Psi^{(0)} + \lambda\mathcal{H}^{(0)}\Psi^{(1)} + \lambda^2\mathcal{H}^{(0)}\Psi^{(2)} + \dots \\ -E^{(0)}(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) &= -E^{(0)}\Psi^{(0)} - \lambda E^{(0)}\Psi^{(1)} + \lambda^2 E^{(0)}\Psi^{(2)} - \dots \\ &= (\mathcal{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(0)} + \lambda(\mathcal{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(1)} \\ &\quad + \lambda^2(\mathcal{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(2)} + \dots\end{aligned}$$

mientras que, del lado derecho:

$$\begin{aligned}\lambda E_{\text{int}}^{(1)}\Psi^{(0)} + \lambda^2 E_{\text{int}}^{(1)}\Psi^{(1)} + \dots + \lambda^2 E_{\text{int}}^{(2)}\Psi^{(0)} &= \lambda(E_{\text{int}}^{(1)} - \mathcal{V})\Psi^{(0)} + \lambda^2 E_{\text{int}}^{(2)}\Psi^{(0)} \\ + \dots - \lambda\mathcal{V}\Psi^{(0)} - \lambda^2\mathcal{V}\Psi^{(1)} - \dots &= + \lambda^2(E_{\text{int}}^{(1)} - \mathcal{V})\Psi^{(1)} + \dots\end{aligned}$$

En ambas expresiones de la igualdad, los términos requieren tener la misma potencia de λ para que la serie sea válida. Hemos omitido los de λ^k para $k > 2$. Con λ^0 tenemos:

$$(\mathcal{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0$$

que representa a la ecuación de Schrödinger para el sistema no perturbado.

Para λ^1 , obtenemos:

$$(\mathcal{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(1)} = (E_{\text{int}}^{(1)} - \mathcal{V})\Psi^{(0)} \quad (\text{A.2})$$

a ésta la multiplicamos por $\Psi^{(0)*}$ e integramos sobre r_1 correspondiente a Ψ_A y r_2 de Ψ_B :

$$\begin{aligned} \iint \Psi^{(0)*} (\mathcal{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 &= \iint \Psi^{(0)*} (E_{\text{int}}^{(1)} - \mathcal{V})\Psi^{(0)} dr_1 dr_2 \\ \iint \Psi^{(0)*} \mathcal{H}^{(0)}\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 - \iint \Psi^{(0)*} E^{(0)}\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 &= E_{\text{int}}^{(1)} - \iint \Psi^{(0)*} \mathcal{V}\Psi^{(0)} dr_1 dr_2 \\ \iint \Psi^{(0)*} E^{(0)}\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 - \iint \Psi^{(0)*} E^{(0)}\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 &= E_{\text{int}}^{(1)} - \iint \Psi^{(0)*} \mathcal{V}\Psi^{(0)} dr_1 dr_2 \\ E_{\text{int}}^{(1)} &= \iint \Psi^{(0)*} \mathcal{V}\Psi^{(0)} dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

el operador $\mathcal{H}^{(0)}$ es hermitiano, por lo que hemos utilizado:

$$\begin{aligned} \iint \Psi^{(0)*} \mathcal{H}^{(0)}\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 &= \left(\iint \Psi^{(0)*} \mathcal{H}^{(0)}\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 \right)^\dagger = \iint \Psi^{(1)*} \mathcal{H}^{(0)}\Psi^{(0)} dr_1 dr_2 \\ &= \iint \Psi^{(1)*} E^{(0)}\Psi^{(0)} dr_1 dr_2 = \iint \Psi^{(0)*} E^{(0)}\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 \end{aligned}$$

Para λ^2 , tenemos:

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(2)} &= E_{\text{int}}^{(2)}\Psi^{(0)} + (E_{\text{int}}^{(1)} - \mathcal{V})\Psi^{(1)} \\ &= -\mathcal{V}\Psi^{(1)} + E_{\text{int}}^{(1)}\Psi^{(1)} + E_{\text{int}}^{(2)}\Psi^{(0)} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

comparando los resultados de las Ecuaciones A.2 y A.4, es decir, para λ^1 y λ^2 , podemos escribir:

$$(\mathcal{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(k)} = -\mathcal{V}\Psi^{(k-1)} + \sum_{l=1}^k E_{\text{int}}^{(l)}\Psi^{(k-l)}$$

Ahora, multiplicamos la expresión de λ^2 por $\Psi^{(0)*}$, e integramos sobre r_1 y r_2 . De forma idéntica a λ^1 , el lado derecho de la igualdad es cero, mientras que el izquierdo:

$$E_{\text{int}}^{(2)} = \iint \Psi^{(0)*} \mathcal{V}\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 - \iint \Psi^{(0)*} E_{\text{int}}^{(1)}\Psi^{(1)} dr_1 dr_2 \quad (\text{A.5})$$

siendo cero el último término.

Comparamos los resultados de la Ecuaciones A.3 y A.5, para observar que:

$$E_{\text{int}}^{(k)} = \iint \Psi^{(0)*} \mathcal{V} \Psi^{(k-1)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{A.6})$$

Por su cuenta, en la corrección de la función de onda especificamos el estado Ψ_n en el resultado de la Ecuación A.2:

$$(\mathcal{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} = (E_{n,\text{int}}^{(1)} - \mathcal{V}) \Psi_n^{(0)} \quad (\text{A.7})$$

multiplicamos la anterior por $\Psi_m^{(0)*}$ e integramos sobre \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , para obtener:

$$\begin{aligned} \iint \Psi_m^{(0)*} \mathcal{H}^{(0)} \Psi_n^{(1)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \iint \Psi_m^{(0)*} E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= E_{n,\text{int}}^{(1)} \iint \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \iint \Psi_m^{(0)*} \mathcal{V} \Psi_n^{(0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \iint \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(1)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= E_{n,\text{int}}^{(1)} \iint \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \iint \Psi_m^{(0)*} \mathcal{V} \Psi_n^{(0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

para $m \neq n$, el término $E_{n,\text{int}}^{(1)} = 0$, por lo que tenemos:

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \iint \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(1)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \iint \Psi_m^{(0)*} \mathcal{V} \Psi_n^{(0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{A.8})$$

debido a que las $\Psi_m^{(0)}$ forman una base completa, podemos hacer expansión de $\Psi_n^{(1)}$:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_m \left[\iint \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(1)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \Psi_m^{(0)} = \sum_m c_m \Psi_m^{(0)} \quad (\text{A.9})$$

con el coeficiente c_m :

$$c_m = \iint \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(1)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

sustituimos dicho coeficiente en la Ecuación A.8 para llegar a:

$$\begin{aligned} (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) c_m &= \iint \Psi_m^{(0)*} \mathcal{V} \Psi_n^{(0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ c_m &= \frac{\iint \Psi_m^{(0)*} \mathcal{V} \Psi_n^{(0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned}$$

en el último paso, imponemos la restricción $m \neq n$.

Reemplazando la definición de c_m en la Ecuación A.9, conseguimos la expansión de $\Psi_n^{(1)}$ en términos de $\Psi_m^{(0)}$:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\iint \Psi_m^{(0)*} \mathcal{V} \Psi_n^{(0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \quad (\text{A.10})$$

A.2.1 Los términos de la expansión de polarización

Para el primer orden, utilizando la Ecuación A.6, escribimos:

$$E_{\text{int}}^{(1)} = \iint \Psi^{(0)*} \mathcal{V} \Psi^{(0)} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 = \iint \Psi_A^* \Psi_B^* \mathcal{V} \Psi_A \Psi_B \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 = \iint \rho_A(\mathbf{r}_1) \mathcal{V} \rho_B(\mathbf{r}_2) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

$\rho_A(\mathbf{r}_1)$ y $\rho_B(\mathbf{r}_2)$ únicamente contienen coordenadas electrónicas, entonces $\mathcal{V} = 1/r_{12}$, teniendo:

$$E_{\text{int}}^{(1)} = \iint \rho_A(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_B(\mathbf{r}_2) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

ésta es la energía de interacción electrostática clásica del dímero, denominada E_{elst} .

Para el segundo orden, también, partiendo de la Ecuación A.6, escribimos:

$$E_{\text{int}}^{(2)} = \iint \Psi^{(0)*} \mathcal{V} \Psi^{(1)} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

usamos a $\Psi_n^{(1)}$ de la Ecuación A.10 para obtener:

$$E_{n,\text{int}}^{(2)} = \iint \Psi_n^{(0)*} \mathcal{V} \left[\sum_{m \neq n} \frac{\iint \Psi_m^{(0)*} \mathcal{V} \Psi_n^{(0)} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right] \Psi_m^{(0)} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \iint \Psi_n^{(0)*} \mathcal{V} \Psi_m^{(0)} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

si Ψ_n se encuentra en el estado basal, es decir, con $n = 0$, entonces, $m \neq 0$ y tenemos que $\Psi_{m \neq 0} = \Psi^A \Psi^B$, siendo éste, un estado excitado, que puede ocurrir en el monómero A, B o en ambos. En el caso donde las excitaciones solamente involucran al monómero A, reescribimos:

$$E_{0,\text{int}}^{(2)} = \sum_{r \neq 0} \frac{\left| \iint \Psi_0^A \Psi_0^B \mathcal{V} \Psi_r^A \Psi_0^B \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \right|^2}{E_0^A - E_r^A} \quad (\text{A.11})$$

con Ψ_0^A y Ψ_r^A como los estados del monómero A, basal y excitado, respectivamente, que tienen asociadas las energías E_0^A y E_r^A . De la Ecuación A.11, $E_{0,\text{int}}^{(2)}$ representa la interacción entre el monómero B con los estados excitados de A, o bien, la perturbación de A causada por la presencia de B, a lo que nos referimos como la energía de interacción inducida, E_{ind} .

Al ocurrir excitaciones en ambos monómeros, la energía a segundo orden es causada por la perturbación de los dos, obtenida como:

$$E_{0,\text{int}}^{(2)} = \sum_{r \neq 0} \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \iint \Psi_0^A \Psi_0^B \mathcal{V} \Psi_r^A \Psi_s^B \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \right|^2}{E_0^A + E_0^B - E_r^A - E_s^B} \quad (\text{A.12})$$

en la Ecuación A.12, con excitaciones de ambos monómeros, obtenemos un efecto puramente cuántico, que conocemos como la energía de interacción de dispersión, a la que nos referimos como E_{disp} . Ésta es negativa y de largo alcance.

Notemos que $\Psi_n^{(0)} = \Psi^A \Psi^B$ es simétrica y tras el proceso para volverla antisimétrica, aparece el esquema SAPT. Con éste, contamos con la energía de intercambio, E_{ex} . Así, la energía de interacción intermolecular a segundo orden se expresa mediante sus componentes, como:

$$\begin{aligned} E_{\text{int}} &\approx E_{\text{int}}^{(1)} + E_{\text{int}}^{(2)} \\ &= E_{\text{elst}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{ex}} \end{aligned}$$

Hasta ahora, el cálculo de tipo SAPT requiere de los estados excitados, por lo que el costo depende de los métodos post-Hartree-Fock utilizados. Con el fin de reducir éste, el esquema SAPT/DFT emplea DFT para el cálculo de los monómeros, mientras que post-Hartree-Fock para la parte de interacción intermolecular, es decir, \mathcal{V} , sin embargo, este acercamiento no produce la energía de dispersión satisfactoriamente.

APÉNDICE B

Integral bielectrónica

Al implementar las integrales de repulsión electrónica en nuestro programa, ERI, nos dimos a la labor de recopilar las herramientas necesarias para su funcionamiento. En este apartado, el lector puede consultar un desarrollo matemático detallado de la evaluación de integrales bielectrónicas, desde la obtención de los polinomios de Rys, hasta la integración de la función de Boys.

Partimos de la forma general de una integral bielectrónica en términos de las funciones primitivas χ_μ , χ_ν , χ_λ y χ_σ . Resolvemos una doble integral, sobre r_1 y r_2 , con el operador de repulsión entre electrones, r_{12}^{-1} :

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_\mu(r_1; \alpha, \mathbf{R}_A, l_A) \chi_\nu(r_1; \beta, \mathbf{R}_B, l_B) \chi_\lambda(r_2; \gamma, \mathbf{R}_C, l_C) \chi_\sigma(r_2; \delta, \mathbf{R}_D, l_D)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{B.1})$$

cada primitiva está escrita en relación a la Ecuación 3.2, por lo que se etiquetan con los parámetros correspondientes. Comencemos por el integrando de la bielectrónica, donde aparecen cuatro primitivas, o bien, el producto entre las funciones con dependencia en r_1 y en r_2 .

B.1 Teorema del producto de dos gaussianas

Shavitt [33], muestra que el producto entre dos funciones gaussianas, centradas en \mathbf{R}_A y \mathbf{R}_B , respectivamente, es otra gaussiana localizada en algún punto entre dichas coordenadas. Hô y Hernández-Pérez [34] siguen su demostración, que enunciamos a continuación.

Tomamos a $\chi_\mu(r_1; \alpha, \mathbf{R}_A, 0) \times \chi_\nu(r_1; \beta, \mathbf{R}_B, 0)$ como el producto entre dos gaussianas, considerando que $l_A = l_B = 0$, siendo ambas simétricas, sin dependencia angular, sólo radial:

$$\begin{aligned} \chi_\mu \times \chi_\nu &= \exp[-\alpha\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A\|^2] \exp[-\beta\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B\|^2] \\ &= \exp[-\alpha(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) - \beta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B)] \\ &= \exp[-\alpha(\|\mathbf{r}_1\|^2 - 2\mathbf{R}_A\mathbf{r}_1 + \|\mathbf{R}_A\|^2) - \beta(\|\mathbf{r}_1\|^2 - 2\mathbf{R}_B\mathbf{r}_1 + \|\mathbf{R}_B\|^2)] \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$= \exp[-(\alpha + \beta)\|\mathbf{r}_1\|^2 - 2(\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B)\mathbf{r}_1] \exp[-\alpha\|\mathbf{R}_A\|^2 - \beta\|\mathbf{R}_B\|^2] \quad (\text{B.3})$$

escribimos la expansión del argumento perteneciente al producto de las funciones exponenciales en la Ecuación B.2, mientras que en B.3 reagrupamos los términos, separando según la dependencia con r_1 .

Definimos $\rho = \alpha + \beta$ y $\rho\mathbf{R}_\rho = \alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B$. Notemos que podemos expresar el producto

de las funciones primitivas como:

$$\begin{aligned}
 \chi_\mu \times \chi_\nu &= E^{AB} \exp[-\rho \|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P\|^2] \\
 &= E^{AB} \exp[-\rho (\|\mathbf{r}_1\|^2 - 2\mathbf{R}_P \mathbf{r}_1 + \|\mathbf{R}_P\|^2)] \\
 &= E^{AB} \exp[-\rho \|\mathbf{r}_1\|^2 - 2\rho \mathbf{R}_P \mathbf{r}_1] \exp[-\rho \|\mathbf{R}_P\|^2]
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

nuevamente separamos los términos dependientes de \mathbf{r}_1 .

Iguamos las Ecuaciones B.3 y B.4, así que las funciones exponenciales relacionadas con \mathbf{r}_1 , se cancelan, obteniendo:

$$E^{AB} \exp[-\rho \|\mathbf{R}_P\|^2] = \exp[-\alpha \|\mathbf{R}_A\|^2 - \beta \|\mathbf{R}_B\|^2]$$

ahora conocemos la expresión para evaluar la variable E^{AB} :

$$E^{AB} = \exp[-\alpha \|\mathbf{R}_A\|^2 - \beta \|\mathbf{R}_B\|^2 + \rho \|\mathbf{R}_P\|^2]$$

sustituimos $\|\mathbf{R}_P\|^2$ y desarrollamos:

$$\begin{aligned}
 E^{AB} &= \exp \left[-\alpha \|\mathbf{R}_A\|^2 - \beta \|\mathbf{R}_B\|^2 + \frac{\alpha^2 \|\mathbf{R}_A\|^2 + 2\alpha\beta \mathbf{R}_A \mathbf{R}_B + \beta^2 \|\mathbf{R}_B\|^2}{\alpha + \beta} \right] \\
 &= \exp \left[\frac{-\alpha^2 \|\mathbf{R}_A\|^2 - \alpha\beta \|\mathbf{R}_A\|^2 - \beta^2 \|\mathbf{R}_B\|^2 - \alpha\beta \|\mathbf{R}_B\|^2 + \alpha^2 \|\mathbf{R}_A\|^2 + 2\alpha\beta \mathbf{R}_A \mathbf{R}_B + \beta^2 \|\mathbf{R}_B\|^2}{\alpha + \beta} \right] \\
 &= \exp \left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (\|\mathbf{R}_A\|^2 + \|\mathbf{R}_B\|^2 - 2\mathbf{R}_A \mathbf{R}_B) \right] \\
 &= \exp \left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B\|^2 \right]
 \end{aligned} \tag{B.5}$$

Entonces, retomamos la Ecuación B.3, completamos con la expresión de E^{AB} y utilizando el resultado de B.5, escribimos:

$$\begin{aligned}
 \chi_\mu \times \chi_\nu &= \exp \left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B\|^2 \right] \exp[-(\alpha + \beta) \|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P\|^2] \\
 &= E^{AB} \exp[-\rho \|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P\|^2]
 \end{aligned}$$

Llegamos al resultado de esta sección:

$$\begin{aligned}
 \chi_\mu(\mathbf{r}_1; \alpha, \mathbf{R}_A, l_A) \times \chi_\nu(\mathbf{r}_1; \beta, \mathbf{R}_B, l_B) &= (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A)^{l_A} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B)^{l_B} E^{AB} \exp[-\rho \|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P\|^2] \\
 &= \theta_{AB} E^{AB} \exp[-\rho \|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P\|^2]
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

donde $\theta_{AB} = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A)^{l_A} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B)^{l_B}$.

De forma análoga, para el producto $\chi_\lambda \times \chi_\sigma$:

$$\chi_\lambda(\mathbf{r}_2; \gamma, \mathbf{R}_C, l_C) \times \chi_\sigma(\mathbf{r}_2; \delta, \mathbf{R}_D, l_D) = \theta_{CD} E^{CD} \exp[-\rho \|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_Q\|^2] \tag{B.7}$$

con $q = \gamma + \delta$, $q\mathbf{R}_Q = \gamma\mathbf{R}_C + \delta\mathbf{R}_D$ y $\theta_{CD} = (r_2 - \mathbf{R}_C)^{l_C} (r_2 - \mathbf{R}_D)^{l_D}$.

Empleando las Ecuaciones B.6 y B.7 simplificamos el numerador del integrando en B.1. Referente al denominador, mediante una transformada gaussiana, el polo $1/r_{12}$ lo representamos como:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp[-u^2 \|r_1 - r_2\|^2] du \quad (\text{B.8})$$

Entonces, reescribimos la Ecuación B.1:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \frac{2E^{AB}E^{CD}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \theta_{AB} \theta_{CD} \exp[-p\|r_1 - \mathbf{R}_P\|^2 - u^2\|r_1 - r_2\|^2 - q\|r_2 - \mathbf{R}_Q\|^2] dr_1 dr_2 du$$

Se propone un cambio de variable, tal que:

$$u^2 = \frac{\rho t^2}{1-t^2} \quad t^2 = \frac{u^2}{\rho + u^2} \quad dt = \frac{(1-t^2)^{3/2}}{\rho^{1/2}} du$$

para el que definimos $\rho = pq/p+q$.

Sustituimos a u^2 y du , además cambiamos los límites de integración:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = 2E^{AB}E^{CD} \sqrt{\frac{\rho}{\pi}} \int_0^1 \frac{1}{(1-t^2)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \theta_{AB} \theta_{CD} \exp[\Omega] dr_1 dr_2 dt$$

donde hemos asignado $\Omega = -p\|r_1 - \mathbf{R}_P\|^2 - q\|r_2 - \mathbf{R}_Q\|^2 - \frac{\rho t^2}{1-t^2}\|r_1 - r_2\|^2$.

Completamos la integral correspondiente a t , así, multiplicamos $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ por $1 = \frac{\pi}{\rho} / \frac{\pi}{\rho}$:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \frac{2\pi E^{AB}E^{CD}}{\rho} \int_0^1 \left(\frac{\rho}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{(1-t^2)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \theta_{AB} \theta_{CD} \exp[\Omega] dr_1 dr_2 dt$$

insertamos $1 = \exp[-\rho t^2\|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q\|^2] \exp[\rho t^2\|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q\|^2]$, con $\tau = \rho t^2\|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q\|^2$:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \frac{2\pi E^{AB}E^{CD}}{\rho} \int_0^1 \left(\frac{\rho}{\pi}\right)^{3/2} \frac{\exp[-\tau]}{(1-t^2)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \theta_{AB} \theta_{CD} \exp[\tau] \exp[\Omega] dr_1 dr_2 dt \quad (\text{B.9})$$

separamos la integral doble en sus componentes cartesianos:

$$\begin{aligned} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = & \frac{2\pi E^{AB} E^{CD}}{\rho} \int_0^1 \exp[-\tau] \times \left\{ \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{(1-t^2)^{1/2}} \iint_{-\infty}^{\infty} \theta_{ABx} \theta_{CDx} \exp[\tau_x] \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 \times \right. \\ & \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{(1-t^2)^{1/2}} \iint_{-\infty}^{\infty} \theta_{AB_y} \theta_{CD_y} \exp[\tau_y] \exp[\Omega_y] dy_1 dy_2 \times \\ & \left. \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{(1-t^2)^{1/2}} \iint_{-\infty}^{\infty} \theta_{ABz} \theta_{CDz} \exp[\tau_z] \exp[\Omega_z] dz_1 dz_2 \right\} dt \end{aligned}$$

Así, para x , definimos I_x :

$$I_x(l_{Ax}, l_{Bx}, l_{Cx}, l_{Dx}; t) = \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\exp[\tau_x]}{(1-t^2)^{1/2}} \iint_{-\infty}^{\infty} \theta_{ABx} \theta_{CDx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2$$

e I'_x :

$$I'_x(l_{Ax}, l_{Bx}, l_{Cx}, l_{Dx}; t) = \iint_{-\infty}^{\infty} \theta_{ABx} \theta_{CDx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 \quad (\text{B.10})$$

entonces:

$$I_x(l_{Ax}, l_{Bx}, l_{Cx}, l_{Dx}; t) = \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\exp[\tau_x]}{(1-t^2)^{1/2}} I'_x(l_{Ax}, l_{Bx}, l_{Cx}, l_{Dx}; t) \quad (\text{B.11})$$

con $\Omega_x = -p(x_1 - x_p)^2 - q(x_2 - x_q)^2 - \frac{\rho t^2}{1-t^2}(x_1 - x_2)^2$, $\tau_x = \rho t^2(x_p - x_q)^2$, y la parte angular $\theta_{ABx} \theta_{CDx} = (x_1 - x_A)^{l_{Ax}} (x_1 - x_B)^{l_{Bx}} (x_2 - x_C)^{l_{Cx}} (x_2 - x_D)^{l_{Dx}}$. Similarmente para y y z .

Reescribimos la integral, incluyendo I_x , I_y y I_z :

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \frac{2\pi E^{AB} E^{CD}}{\rho} \int_0^1 \exp[-\tau] \{I_x \times I_y \times I_z\} dt \quad (\text{B.12})$$

En la siguiente sección escribiremos las relaciones de recurrencia y tranferencia para el producto $\{I_x \times I_y \times I_z\}$, que resulta en un polinomio en t^2 . Así, para cualesquiera valores angulares, podemos obtener éste partiendo de $l_A = l_B = l_C = l_D = 0$.

Tomamos la Ecuación B.11 y desarrollamos el caso simétrico:

$$\begin{aligned} I_x(0, 0, 0, 0; t) &= \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\exp[\tau_x]}{(1-t^2)^{1/2}} I'_x(0, 0, 0, 0; t) = \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\exp[\tau_x]}{(1-t^2)^{1/2}} \iint_{-\infty}^{\infty} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 \\ &= \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\exp[\tau_x]}{(1-t^2)^{1/2}} \times \frac{\exp[-\tau_x] (1-t^2)^{1/2} \pi}{(pq)^{1/2}} = \left(\frac{\rho\pi}{pq} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

ya que se obtiene el mismo resultado para el resto de los ejes, factorizamos, elevando el término al cubo, y entonces $I_x(0, 0, 0, 0; t) = I_y(0, 0, 0, 0; t) = I_z(0, 0, 0, 0; t) = 1$.

Reescribimos la Ecuación B.12:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \frac{2\pi E^{AB} E^{CD}}{\rho} \times \left(\frac{\rho\pi}{pq} \right)^{3/2} \int_0^1 \exp[-\tau] \times \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \theta_{ABx} \theta_{CDx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \theta_{ABy} \theta_{CDy} \exp[\Omega_y] dy_1 dy_2 \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \theta_{ABz} \theta_{CDz} \exp[\Omega_z] dz_1 dz_2 \right\} dt \quad (\text{B.13})$$

$$= \frac{2\pi^{5/2} E^{AB} E^{CD}}{(pq) \sqrt{p+q}} \int_0^1 \exp[-\rho t^2 \|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q\|^2] \times \{I'_x \times I'_y \times I'_z\} dt \quad (\text{B.14})$$

donde tomamos a $T = \rho \|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q\|^2$ y $\{I'_x \times I'_y \times I'_z\}$ como un polinomio en t^2 .

Obtenemos:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \frac{2\pi^{5/2} E^{AB} E^{CD}}{(pq) \sqrt{p+q}} \int_0^1 \exp[-T t^2] \times P(t^2) dt \quad (\text{B.15})$$

$$= \frac{2\pi^{5/2} E^{AB} E^{CD}}{(pq) \sqrt{p+q}} \left\{ c_0 \int_0^1 \exp[-T t^2] dt + c_1 \int_0^1 t^2 \exp[-T t^2] dt + \dots \right\} \\ = \frac{2\pi^{5/2} E^{AB} E^{CD}}{(pq) \sqrt{p+q}} \left\{ c_0 F_0(T) + c_1 F_1(T) + c_2 F_2(T) + \dots \right\} \quad (\text{B.16})$$

En la Ecuación B.16 aparece $\{c_n\}$, correspondiente al conjunto de coeficientes del polinomio $P(t^2)$ que multiplican a la integral $F_m(T)$, que es conocida como la función de Boys.

Antes de conocer las propiedades de $F_m(T)$, mostramos las relaciones de transferencia y recurrencia, respecto a I'_x , análogas para I'_y e I'_z , con las que construimos a $P(t^2)$.

B.2 Polinomios de Rys

$P(t^2)$ es el producto de las dobles integrales respecto a cada eje cartesiano, Ecuaciones B.13, B.14 y B.15. Lo abordamos mediante un conjunto ortogonal de polinomios, los polinomios de Rys [35]. Seguimos su desarrollo, y su implementación aparece en la clase RecTrans.

Encontraremos las relaciones de recurrencia y transferencia respecto a los valores angulares cartesianos para I'_x . Partimos de la doble integral en la Ecuación B.10, a la que denominamos

$G_{abx,cdx}$. En ésta colocamos la potencia del polinomio de la primitiva χ_v , respecto al eje x , l_{Bx} , sobre x_A , mientras que la correspondiente a χ_o , l_{Dx} , en x_C , de manera que:

$$\begin{aligned} G_{abx,cdx}(x_1, x_2) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x_1 - x_A)^{l_{Ax} + l_{Bx}} (x_1 - x_B)^0 (x_2 - x_C)^{l_{Cx} + l_{Dx}} (x_2 - x_D)^0 \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x_1 - x_A)^{abx} (x_2 - x_C)^{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \theta_{abx} \theta_{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g_{abx,cdx} dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

teniendo que $abx = l_{Ax} + l_{Bx}$ y $\theta_{abx} = (x_1 - x_A)^{abx}$, similarmente para cdx y θ_{cdx} . Debido a que las integrales anteriores dependen únicamente de x_1 y x_2 , podemos escribir a Ω_x en términos de u^2 . Nuevamente abreviamos la parte angular. Designamos $g_{abx,cdx}$ al integrando.

Derivamos a $g_{abx,cdx}$ parcialmente respecto a x_1 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{abx,cdx}}{\partial x_1} &= abx (x_1 - x_A)^{abx-1} (x_2 - x_C)^{cdx} \exp[\Omega_x] \\ &\quad + (x_1 - x_A)^{abx} (x_2 - x_C)^{cdx} [-2p(x_1 - x_p) - 2u^2(x_1 - x_2)] \exp[\Omega_x] \end{aligned}$$

e integramos respecto a x_1 y x_2 , utilizando la Ecuación B.17.

La integral del primer término:

$$abx \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x_1 - x_A)^{abx-1} (x_2 - x_C)^{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 = abx G_{abx-1,cdx} \quad (\text{B.18})$$

mientras que del segundo término aparecen cuatro integrales más:

$$-2p \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x_1 (x_1 - x_A)^{abx} (x_2 - x_C)^{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 = -2p (G_{abx+1,cdx} + x_A G_{abx,cdx}) \quad (\text{B.19})$$

$$2px_p \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x_1 - x_A)^{abx} (x_2 - x_C)^{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 = 2px_p G_{abx,cdx} \quad (\text{B.20})$$

$$-2u^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x_1 (x_1 - x_A)^{abx} (x_2 - x_C)^{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 = -2u^2 (G_{abx+1,cdx} + x_A G_{abx,cdx}) \quad (\text{B.21})$$

$$2u^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x_2 (x_1 - x_A)^{abx} (x_2 - x_C)^{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 = 2u^2 (G_{abx,cdx+1} + x_C G_{abx,cdx}) \quad (\text{B.22})$$

desarrollamos el integrando de la Ecuación B.19. Considerando que $abx = 1$:

$$\begin{aligned} x_1(x_1 - x_A) &= x_1^2 - x_1x_A - x_1x_A + x_A^2 + x_1x_A - x_A^2 \\ &= (x_1 - x_A)^2 + x_A(x_1 - x_A) \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

en la Ecuación B.23 completamos el cuadrado agregando los términos $-x_1x_A + x_A^2$ y restándolos para no alterar la expresión. La potencia cuadrada la escribimos como $abx + 1$.

Reescribimos:

$$\begin{aligned} -2p \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x_1 \theta_{abx} \theta_{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 &= -2p \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x_1 - x_A)^{abx+1} (x_2 - x_C)^{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 \\ &\quad - 2px_A \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x_1 - x_A)^{abx} (x_2 - x_C)^{cdx} \exp[\Omega_x] dx_1 dx_2 \\ &= -2p (G_{abx+1,cdx} + x_A G_{abx,cdx}) \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

comparamos el resultado de B.24 con B.19.

De manera semejante, resolvemos el resto de las integrales, y sumamos los resultados de las Ecuaciones B.18 a B.22. Agrupamos según el grado de abx y cdx , para obtener:

$$\frac{abx}{2} G_{abx-1,cdx} + [p(x_P - x_A) + u^2(x_C - x_A)] G_{abx,cdx} - (p + u^2) G_{abx+1,cdx} + u^2 G_{abx,cdx+1} = 0 \quad (\text{B.25})$$

la doble integral de la derivada parcial, respecto a uno de los ejes de integración, correspondiente a la parte radial de una primitiva, una función exponencial, es cero. Ésto permite que igualemos la Ecuación B.25 a cero.

Seguimos el mismo procedimiento en razón a x_2 :

$$\frac{cdx}{2} G_{abx,cdx-1} + [q(x_Q - x_C) + u^2(x_A - x_C)] G_{abx,cdx} - (q + u^2) G_{abx,cdx+1} + u^2 G_{abx+1,cdx} = 0 \quad (\text{B.26})$$

Despejamos el término $G_{abx,cdx+1}$ de las Ecuaciones B.25 y B.26, e igualamos. Resolvemos la resultante para la relación de recurrencia $G_{abx+1,cdx}$:

$$\begin{aligned} [pq + u^2(p + q)] G_{abx+1,cdx} &= \frac{abx(q + u^2)}{2} G_{abx-1,cdx} + \frac{cdx u^2}{2} G_{abx,cdx-1} \\ &\quad + (q + u^2) [p(x_P - x_A) + u^2(x_C - x_A)] G_{abx,cdx} \\ &\quad + u^2 [q(x_Q - x_C) + u^2(x_A - x_C)] G_{abx,cdx} \end{aligned}$$

ejemplificamos con el coeficiente de $G_{abx-1,cdx}$:

$$\begin{aligned} \frac{(q+u^2)}{2[pq+u^2(p+q)]} &= \frac{q(1-t^2)+\rho t^2}{2pq(1-t^2)+2\rho t^2(p+q)} \\ &= \frac{q(1-t^2)(p+q)+\rho q t^2}{2pq(1-t^2)(p+q)+2\rho q t^2(p+q)} \\ &= \frac{pq+q^2-q^2 t^2}{2pq(p+q)} \\ &= \frac{1}{2p} - \frac{q}{2p(p+q)} t^2 = B_{10} \end{aligned}$$

donde definimos B_{10} .

Similarmente, simplificamos los correspondientes a $G_{abx,cdx-1}$ y $G_{abx,cdx}$, teniendo:

$$B_{00} = \frac{1}{2(p+q)} t^2 \quad C_{00} = (x_p - x_A) + \frac{q(x_Q - x_p)}{p+q} t^2$$

Reescribimos:

$$G_{abx+1,cdx} = abx B_{10} G_{abx-1,cdx} + cdx B_{00} G_{abx,cdx-1} + C_{00} G_{abx,cdx} \quad (B.27)$$

Para obtener la relación de recurrencia $G_{abx,cdx+1}$, eliminamos de las Ecuaciones B.25 y B.26, por igualación, a $G_{abx+1,cdx}$. Manipulamos los coeficientes de los términos, obteniendo:

$$C'_{00} = (x_Q - x_C) + \frac{p(x_p - x_Q)}{p+q} t^2 \quad B'_{01} = \frac{1}{2q} - \frac{p}{2q(p+q)} t^2$$

así, llegamos a:

$$G_{abx,cdx+1} = cdx B'_{01} G_{abx,cdx-1} + abx B_{00} G_{abx-1,cdx} + C'_{00} G_{abx,cdx} \quad (B.28)$$

Notemos que, mediante las Ecuaciones B.27 y B.28, podemos construir las relaciones de recurrencia que permiten evaluar la integral $G_{abx,cdx}$, para cualesquiera valores angulares, partiendo de $G_{0,0}$. Recordemos que:

$$I'_x(l_{Ax} + l_{Bx}, 0, l_{Cx} + l_{Dx}, 0; t) = I'_x(abx, 0, cdx, 0; t) = G_{abx,cdx} \quad (B.29)$$

y

$$I'_x(0, 0, 0, 0; t) = G_{0,0} = 1$$

Fijamos valores para abx y cdx :

o Empleando la Ecuación B.27:

o $cdx = 0$:

$$G_{abx+1,0} = abx B_{10} G_{abx-1,0} + C_{00} G_{abx,0} \quad (B.30)$$

◦ $abx = 0$:

$$G_{1,cdx} = cdx B_{00} G_{0,cdx-1} + C_{00} G_{0,cdx} \quad (\text{B.31})$$

◦ $abx = cdx = 0$:

$$G_{1,0} = C_{00} G_{0,0} \quad (\text{B.32})$$

◦ Empleando la Ecuación B.28:

◦ $abx = 0$:

$$G_{0,cdx+1} = cdx B'_{01} G_{0,cdx-1} + C'_{00} G_{0,cdx} \quad (\text{B.33})$$

◦ $cdx = 0$:

$$G_{abx,1} = abx B_{00} G_{abx-1,0} + C'_{00} G_{abx,0} \quad (\text{B.34})$$

◦ $abx = cdx = 0$:

$$G_{0,1} = C'_{00} G_{0,0} \quad (\text{B.35})$$

En caso de contar con $abx \geq 2$ y $cdx \geq 2$, utilizamos la Ecuación B.27:

$$G_{abx,cdx} = (abx - 1) B_{10} G_{abx-2,cdx} + cdx B_{00} G_{abx-1,cdx-1} + C_{00} G_{abx-1,cdx} \quad (\text{B.36})$$

donde hemos restado una unidad al valor angular abx .

Las relaciones de recurrencia cubren los casos para los que cumple la Ecuación B.29, sin embargo, para la evaluación de $I'_x(l_{Ax}, l_{Bx}, l_{Cx}, l_{Dx}; t)$, debemos transferir el valor angular l_{Bx} a la primitiva de centro en x_A , y l_{Dx} a x_C .

Partiendo de I_x , con cuatro valores angulares cartesianos distintos:

$$I'_x(l_{Ax}, l_{Bx}, l_{Cx}, l_{Dx}) = I'_x(l_{Ax}, l_{Bx}, l_{Cx} + 1, l_{Dx} - 1) + (x_C - x_D) I'_x(l_{Ax}, l_{Bx}, l_{Cx}, l_{Dx} - 1) \quad (\text{B.37})$$

en ésta, no varían los valores angulares de las primitivas χ_μ y χ_ν . Con la resta de una unidad sobre l_{Dx} , y su suma en l_{Cx} , obtendremos $I'_x(l_{Ax}, l_{Bx}, cdx, 0)$, que a su vez, evaluamos mediante:

$$I'_x(l_{Ax}, l_{Bx}, cdx, 0) = I'_x(l_{Ax} + 1, l_{Bx} - 1, cdx, 0) + (x_A - x_B) I'_x(l_{Ax}, l_{Bx} - 1, cdx, 0) \quad (\text{B.38})$$

al igual que en la Ecuación B.37, tendremos $I'_x(abx, 0, cdx, 0)$, que conectamos con las relaciones de recurrencia a través de la Ecuación B.29. Las relaciones anteriores son aplicables a los componentes cartesianos y y z .

El producto $\{I'_x \times I'_y \times I'_z\}$ es el polinomio que utilizamos en la Ecuación B.15. Regresamos a ésta para retomar $F_m(T)$. La descripción de la función de Boys que se muestra en la siguiente sección ha sido tomada de los resúmenes de HÔ [36], donde recomienda las lecturas [33, 37] y el capítulo nueve de [3].

B.3 Integración de la función de Boys

La función de Boys tiene la forma:

$$F_m(t) = \int_0^1 \exp[-t u^2] u^{2m} du \quad t \geq 0 \quad (\text{B.39})$$

donde u^{2m} representa al término del polinomio correspondiente, de grado m en u^2 . Por otro lado, m está conectado con la suma de los angulares cartesianos de las funciones primitivas utilizadas. Notemos que hemos cambiado la notación de la integral referente a la Ecuación B.15, de t^2 a u^2 y de T a t .

La función de Boys es positiva debido a que está definida para valores positivos de t :

$$F_m(t) > 0$$

notemos que, para $m = 0$, tenemos:

$$F_0(t) = \int_0^1 \exp[-t u^2] du$$

y, para $m \rightarrow \infty$:

$$F_{m \rightarrow \infty}(t) \rightarrow 0. \quad (\text{B.40})$$

B.3.1 Expansión en serie de Taylor de la función de Boys

La derivada de $F_m(t)$ respecto a t es:

$$\begin{aligned} \frac{dF_m(t)}{dt} &= \int_0^1 \left\{ \frac{d}{dt} \exp[-t u^2] \right\} u^{2m} du \\ &= - \int_0^1 u^2 \exp[-t u^2] u^{2m} du \\ &= - \int_0^1 \exp[-t u^2] u^{2(m+1)} du \\ &= -F_{m+1}(t) \end{aligned}$$

Ya que $F_m(t)$ es positivo, $-F_m(t)$ indica que la función disminuye de manera monotónica.

En general, la derivada k -ésima de $F_m(t)$ es:

$$\frac{d^k F_m(t)}{dt^k} = F_m^{(k)}(t) = (-1)^k F_{m+k}(t)$$

recordemos que una serie de Taylor se expresa como:

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x-a)^k}{k!} f^{(k)}(a)$$

Expandimos a F_m en el punto Δt , por lo que $x = t + \Delta t$ y $a = t$:

$$\begin{aligned} F_m(t + \Delta t) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\Delta t)^k}{k!} F_m^{(k)}(t) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\Delta t)^k}{k!} (-1)^k F_{m+k}(t) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\Delta t)^k}{k!} F_{m+k}(t) \end{aligned} \tag{B.41}$$

B.3.2 Relaciones de recurrencia

Obtenemos las de recurrencia de la función de Boys mediante su integración por partes:

$$\int_0^1 v \, dw = v w - \int_0^1 w \, dv$$

con:

$$v = \exp[-t u^2] \quad dv = (-2t u) \exp[-t u^2] \, du \quad dw = u^{2m} \, du \quad w = \frac{u^{2m+1}}{2m+1}$$

escribimos:

$$\begin{aligned} \int_0^1 \exp[-t u^2] u^{2m} \, du &= \exp[-t u^2] \frac{u^{2m+1}}{2m+1} \Big|_0^1 - \int_0^1 \frac{u^{2m+1}}{2m+1} (-2t u) \exp[-t u^2] \, du \\ &= \frac{\exp[-t]}{2m+1} + \frac{2t}{2m+1} \int_0^1 \exp[-t u^2] u^{2(m+1)} \, du \end{aligned}$$

así, tenemos:

- recursión hacia abajo:

$$F_m(t) = \frac{1}{2m+1} \{ \exp[-t] + 2t F_{m+1}(t) \} \tag{B.42}$$

- recursión hacia arriba:

$$F_{m+1}(t) = \frac{(2m+1)F_m(t) - \exp[-t]}{2t} \tag{B.43}$$

donde la recursión hacia arriba se despeja a partir de la recursión hacia abajo. Con la Ecuación B.42 observamos que, para valores muy pequeños de t , el término $2tF_{m+1}(t)$ tiende a cero, así:

$$F_m(t) \approx \frac{\exp[-t]}{2m+1}$$

y al sustituir este resultado en B.43, tenemos:

$$F_{m+1}(t) \approx \frac{\exp[-t] - \exp[-t]}{2t} \approx 0$$

entonces sustraemos dos números de magnitud muy similar en el numerador. No debemos usar la expresión de recurrencia hacia arriba para valores de t pequeños.

B.3.3 Expansión de la función de Boys

Empezamos por la relación de recurrencia $F_{m+1}(t)$, empleando la Ecuación B.42:

$$F_{m+1}(t) = \frac{1}{2m+3} \{ \exp[-t] + 2tF_{m+2}(t) \} \quad (\text{B.44})$$

Ahora, la correspondiente a $F_{m+2}(t)$:

$$F_{m+2}(t) = \frac{1}{2m+5} \{ \exp[-t] + 2tF_{m+3}(t) \} \quad (\text{B.45})$$

Expresamos a $F_m(t)$ en términos de las anteriores:

$$\begin{aligned} F_m(t) &= \frac{1}{(2m+1)} \{ \exp[-t] + 2tF_{m+1}(t) \} \\ &= \frac{1}{(2m+1)} \left\{ \exp[-t] + \frac{2t}{2m+3} \{ \exp[-t] + 2tF_{m+2}(t) \} \right\} \\ &= \frac{1}{(2m+1)} \frac{1}{(2m+3)} \{ (2m+3)\exp[-t](2t)^0 + \exp[-t](2t)^1 + (2t)^2 F_{m+2}(t) \} \\ &= \frac{1}{(2m+1)} \frac{1}{(2m+3)} \left\{ (2m+3)\exp[-t](2t)^0 + \exp[-t](2t)^1 \right. \\ &\quad \left. + \frac{(2t)^2}{(2m+5)} \{ \exp[-t] + 2tF_{m+3}(t) \} \right\} \\ &= \frac{1}{(2m+1)} \frac{1}{(2m+3)} \frac{1}{(2m+5)} \{ (2m+3)(2m+5)\exp[-t](2t)^0 \\ &\quad + (2m+5)\exp[-t](2t)^1 + \exp[-t](2t)^2 + (2t)^3 F_{m+3}(t) \} \end{aligned}$$

Notemos que:

$$F_m(t) = \frac{\exp[-t](2t)^0}{(2m+1)} + \frac{\exp[-t](2t)^1}{(2m+1)(2m+3)} + \frac{\exp[-t](2t)^2}{(2m+1)(2m+3)(2m+5)} + \dots$$

Tomamos la propiedad de la Ecuación B.40, lo que nos permite escribir:

$$F_m(t) = \exp[-t] \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(2t)^i}{\prod_{j=0}^i 2m + 2j + 1} \quad (\text{B.46})$$

B.3.4 Evaluación de la función de Boys

En ERI, la clase boys contiene la evaluación de esta función, que sigue como idea principal la división de los valores t en tres regiones:

- $t < 0.1$:

recurrencia hacia abajo:

$$F_m(t) = \exp[-t] \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(2t)^i}{\prod_{j=0}^i 2m + 2j + 1}$$

- $0.1 \leq t \leq 30$:

creamos una malla de $F_m(t_{\text{malla}})$ con intervalos de 0.1 en t_{malla} :

$$F_m(t_{\text{deseado}}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\Delta t)^k}{k!} F_{m+k}(t_{\text{malla}})$$

con $t_{\text{deseado}} = t_{\text{malla}} + \Delta t$.

- $t > 30$:

comportamiento asintótico:

$$F_m(t) = \frac{(2m-1)!!}{2^{m+1}} \sqrt{\frac{\pi}{t^{2m+1}}}$$

Empleando la información con la que contamos ahora, es posible evaluar la integral bielectrónica que aparece en la Ecuación B.16. Obtenemos el valor máximo de m mediante el esquema de los polinomios de Rys, así como los coeficientes que multiplican a cada integral de Boys y su correspondiente valor de t .

Finalmente, contamos con un archivo que contiene una lista con el valor numérico de las integrales mínimas por hermiticidad, $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$, algoritmo que tomamos de Acacias [23]. Con éste y mediante la clase JK, evaluamos los valores esperados de la repulsión electrónica. La descripción de la manera operacional para el cálculo de valores esperados se encuentra en los resúmenes de Hô [38], asignando [34, 39-41] como lecturas sugeridas.

B.4 Valores esperados

Una de las partes más básicas de un cálculo en la química computacional es la evaluación de valores esperados, tales como el número de electrones del sistema, $\langle \mathcal{N} \rangle$, la energía cinética de éstos, $\langle \mathcal{T} \rangle$, su atracción con los núcleos, $\langle \mathcal{V}_{e-n} \rangle$, así como la repulsión coulombica entre ellos, $\langle \mathcal{J} \rangle$, y la corrección cuántica de ésta, el intercambio, $\langle \mathcal{K} \rangle$.

Según la mecánica cuántica, el valor propio de un operador monoeléctrico, \mathcal{O}_1 , se evalúa mediante:

$$\langle \mathcal{O}_1 \rangle = \int \Psi_0 \mathcal{O}_1 \Psi_0 \, d\tau_1$$

la función de onda, Ψ_0 , es antisimétrica, representada mediante la Ecuación 2.1, donde factorizamos la parte de espín de χ , y empleamos funciones que únicamente dependen de las coordenadas espaciales de un electrón, los orbitales moleculares, $\psi_i(\mathbf{r}_1)$. Debido a que solamente utilizamos funciones reales, tenemos que $\Psi_0^* = \Psi_0$.

Mientras que un operador bielectrónico, \mathcal{O}_2 :

$$\langle \mathcal{O}_2 \rangle = \iint \Psi_0 \mathcal{O}_2 \Psi_0 \, d\tau_1 \, d\tau_2$$

Escribimos los orbitales moleculares como una combinación lineal de n_{OA} orbitales atómicos, $\phi_j(\mathbf{r}_1)$:

$$\psi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_j^{n_{OA}} c_{ji} \phi_j(\mathbf{r}_1)$$

las contribuciones de cada orbital atómico las obtenemos vía un cálculo cuántico.

Cada orbital atómico está descrito por una combinación lineal de funciones primitivas, $\chi_k(\mathbf{r}_1)$, de la forma:

$$\phi_j(\mathbf{r}_1) = \sum_k^{n_{Prim}} d_{kj} \chi_k(\mathbf{r}_1)$$

a ésta la denominamos conjunto base. d_{kj} son los coeficientes de contracción y $\chi_k(\mathbf{r}_1)$ tiene la forma de la Ecuación 3.2.

B.4.1 Desarrollo computacional

Detallaremos los aspectos computacionales de la evaluación de operadores monoeléctricos y bielectrónicos. Dichas evaluaciones parten del uso de funciones primitivas, siguiendo la se-

cuencia de expansión $\chi \rightarrow \phi \rightarrow \psi \rightarrow \Psi$, que nos permite escribir la siguiente integral como:

$$\begin{aligned}
 \int \Psi_0 \Psi_0 \, d\tau_1 &= \sum_i^{n\text{OM}} n_i \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 \\
 &= \sum_i^{n\text{OM}} n_i \int \sum_j^{n\text{OA}} c_{ji} \phi_j(\mathbf{r}_1) \sum_k^{n\text{OA}} c_{ki} \phi_k(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 \\
 &= \sum_i^{n\text{OM}} n_i \sum_{jk}^{n\text{OA}} c_{ji} c_{ki} \int \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 \\
 &= \sum_i^{n\text{OM}} n_i \sum_{jk}^{n\text{OA}} c_{ji} c_{ki} \int \sum_l^{n\text{Prim}} d_{lj} \chi_l(\mathbf{r}_1) \sum_m^{n\text{Prim}} d_{mk} \chi_m(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 \\
 &= \sum_i^{n\text{OM}} n_i \sum_{jk}^{n\text{OA}} c_{ji} c_{ki} \sum_{lm}^{n\text{Prim}} d_{lj} d_{mk} \int \chi_l(\mathbf{r}_1) \chi_m(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 \tag{B.47}
 \end{aligned}$$

$$= \sum_i^{n\text{OM}} n_i C_{li} C_{mi} S_{lm} \tag{B.48}$$

ya que las funciones primitivas no son ortonormales, la integral $S_{lm} \neq \delta_{lm}$. En la Ecuación B.47, los coeficientes de contracción d_{lj} se combinan con los c_{ji} para obtener los C_{li} .

La suma de los productos correspondientes a los coeficientes C_{li} y C_{mi} forman la matriz de densidad¹, \mathbb{P} , con dimensión $n\text{Prim} \times n\text{Prim}$, cuyo elemento $P_{\mu\nu}$ podemos escribirlo como:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{n\text{OM}} n_i C_{\mu i} C_{\nu i}$$

hemos sustituido los índices lm por $\mu\nu$ de la Ecuación B.48.

A partir de \mathbb{P} evaluamos los valores esperados de manera sencilla, por ejemplo:

$$\langle \mathcal{S} \rangle = \int \Psi_0 \Psi_0 \, d\tau_1 = \text{Tr}[\mathbb{P}\mathbb{S}] = N_{\text{elec}}$$

calculando el número de electrones del sistema a través de la traza correspondiente al producto de la matriz de densidad y la matriz de traslape entre las funciones primitivas, \mathbb{S} .

Similarmente, evaluamos la energía cinética de los electrones del sistema, como:

$$\langle \mathcal{T} \rangle = \int \Psi_0 \mathcal{T} \Psi_0 \, d\tau_1 = \text{Tr}[\mathbb{P}\mathbb{T}]$$

considerando que:

$$T_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1$$

¹Notemos que en los métodos de campo autoconsistente, la matriz reducida de orden uno es la función de onda de N electrones proyectada en el subespacio de funciones de un electrón.

También, la energía de atracción núcleo-electrón la podemos escribir:

$$\langle \mathcal{V}_{e-n} \rangle = \int \Psi_0 \mathcal{V}_{e-n} \Psi_0 d\tau_1 = \text{Tr}[\mathbb{P}\mathbb{V}_{e-n}]$$

evaluamos el elemento de $V_{e-n,\mu\nu}$ de la forma:

$$V_{e-n,\mu\nu} = \sum_A^{nA} \int \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \left(\frac{-Z_A}{r_{A1}} \right) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

la suma que aparece se realiza sobre los nA núcleos, cada uno con carga Z_A y una distancia r_{A1} de separación con el electrón correspondiente.

Por su parte, el valor esperado de la repulsión clásica entre electrones:

$$\langle \mathcal{J} \rangle = \frac{1}{2} \text{Tr}[\mathbb{P}\mathbb{J}] \quad (\text{B.49})$$

y los elementos de \mathbb{J} :

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \iint \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) \chi_\lambda(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Mientras que valor esperado de la energía de intercambio la escribimos como:

$$\langle \mathcal{K} \rangle = -\frac{1}{4} \text{Tr}[\mathbb{P}\mathbb{K}] \quad (\text{B.50})$$

con:

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \iint \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\lambda(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) \chi_\nu(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Obtenemos los valores esperados de la repulsión electrónica mediante las Ecuaciones [B.49](#) y [B.50](#). Las integrales bielectrónicas se evalúan mediante funciones correspondientes a más de un centro, por lo que son el cuello de botella de estos cálculos.

Bibliografía

- [1] A. Szabo y N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1.^a ed. Dover Books on Chemistry. Mineola, New York: Dover Publications, 1996. ISBN: 9780486691862.
- [2] C. C. J. Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **23.2** (1951), págs. 69-89.
DOI: [10.1103/RevModPhys.23.69](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69).
- [3] T. Helgaker, P. Jorgensen y J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. 1.^a ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. ISBN: 9781118531471.
- [4] P. Atkins y R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. 5.^a ed. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 2011. ISBN: 9780199541423.
- [5] A. J. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. 2.^a ed. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 2013. ISBN: 9780199672394.
- [6] I.G. Kaplan. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. 1.^a ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. ISBN: 9780470863329.
- [7] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. 2.^a ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. ISBN: 9780470058046.
- [8] A. D. Becke. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **98.2** (1993), págs. 1372-1377.
DOI: [10.1063/1.464304](https://doi.org/10.1063/1.464304).
- [9] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. (junio 2019).
URL: <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [10] T. Brinck, J. S. Murray y P. Politzer. Surface Electrostatic Potentials of Halogenated Methanes as Indicators of Directional Intermolecular Interactions. *Int J Quantum Chem* **19** (1992), págs. 57-64.
DOI: [10.1002/qua.560440709](https://doi.org/10.1002/qua.560440709).
- [11] P. Politzer, J. S. Murray y T. Clark. Halogen Bonding and Other σ -Hole Interactions: a Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15.27** (2013), págs. 11178-11189.
DOI: [10.1039/c3cp00054k](https://doi.org/10.1039/c3cp00054k).
- [12] P. Politzer *et al.* An Overview of Halogen Bonding. *J. Mol. Model.* **13** (2007), págs. 305-311.
DOI: [10.1007/s00894-006-0154-7](https://doi.org/10.1007/s00894-006-0154-7).
- [13] T. Clark. σ -Holes. *WIREs Comput Mol Sci* **3.1** (2012), págs. 13-20.
DOI: [10.1002/wcms.1113](https://doi.org/10.1002/wcms.1113).
- [14] J. S. Murray, P. Lane y P. Politzer. A Predicted New Type of Directional Noncovalent Interaction. *Int J Quantum Chem* **107.12** (2007), págs. 2286-2292.
DOI: [10.1002/qua.21352](https://doi.org/10.1002/qua.21352).

- [15] G. R. Desiraju *et al.* Definition of the Halogen Bond. *Pure Appl. Chem.* **85.8** (2013), págs. 1711-1713.
DOI: [10.1351/PAC-REC-12-05-10](https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10).
- [16] G. Cavallo *et al.* The Halogen Bond. *Chem. Rev.* **116.4** (2016), págs. 2478-2601.
DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00484](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484).
- [17] K. E. Riley y P. Hozba. Investigations into the Nature of Halogen Bonding Including Symmetry Adapted Perturbation Theory Analyses. *J. Chem. Theory Comput.* **4.2** (2008), págs. 232-242.
DOI: [10.1021/ct700216w](https://doi.org/10.1021/ct700216w).
- [18] A. C. Legon. The Halogen Bond: An Interim Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12.28** (2010), págs. 7736-7747.
DOI: [10.1039/c002129f](https://doi.org/10.1039/c002129f).
- [19] M. Hô. Apunte: La Teoría de Perturbaciones Adaptada por Simetría basado en la Descripción de los Funcionales de la Densidad (SAPT/DFT). Comunicación personal. Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, México, 2019.
- [20] B. Jeziorski, R. Moszynski y K. Szalewicz. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes. *Chem. Rev.* **94.7** (1994), págs. 1887-1930.
DOI: [10.1021/cr00031a008](https://doi.org/10.1021/cr00031a008).
- [21] J. O. Hirschfelder. Perturbation Theory for Exchange Forces I. *Chem. Phys. Lett.* **1.8** (1967), págs. 325-329.
DOI: [10.1016/0009-2614\(67\)80007-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(67)80007-1).
- [22] A. J. Stone. Are Halogen Bonded Structures Electrostatically Driven? *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013), págs. 7005-7009.
DOI: [10.1021/ja401420w](https://doi.org/10.1021/ja401420w).
- [23] M. Hô y J. M. Hernández-Pérez. A general Purpose Electronic Structure Program. Comunicación personal. Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, México, 2010.
- [24] H. J. Werner *et al.* Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2** (2012), 242.
DOI: [10.1002/wcms.82](https://doi.org/10.1002/wcms.82).
- [25] S. E. Novick, K. C. Janda y W. Klemperer. HFClF: Structure and Bonding. *J. Chem. Phys.* **65.12** (1976), págs. 5115-5121.
DOI: [10.1063/1.433051](https://doi.org/10.1063/1.433051).
- [26] S. Kozuch y J. M. L. Martin. Halogen Bonds: Benchmarks and Theoretical Analysis. *J. Chem. Theory Comput.* **9.4** (2013), págs. 1918-1931.
DOI: [10.1021/ct301064t](https://doi.org/10.1021/ct301064t).
- [27] N. Godbout *et al.* Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Can. J. Chem.* **70.2** (1992), págs. 560-571.
DOI: [10.1139/v92-079](https://doi.org/10.1139/v92-079).

- [28] C. Sosa *et al.* A Local Density Functional Study of the Structure and Vibrational Frequencies of Molecular Transition-Metal Compounds. *J. Phys. Chem.* **96.16** (1992). DOI: [10.1021/j100195a022](https://doi.org/10.1021/j100195a022).
- [29] A. Siiskonen y A. Priimagi. Benchmarking DFT methods with small basis sets for the calculation of halogen-bond strengths. *J. Mol. Model.* **23.50** (2017). DOI: [10.1007/s00894-017-3212-4](https://doi.org/10.1007/s00894-017-3212-4).
- [30] J. L. Whitten. Coulombic Potential Energy Integrals and Approximations. *J. Chem. Phys.* **58.10** (1973), págs. 4496-4501. DOI: [10.1063/1.1679012](https://doi.org/10.1063/1.1679012).
- [31] M. Häser y J. Ahlrichs. Improvements on the Direct SCF Method. *J. Comput. Chem.* **10.1** (1989), págs. 104-111. DOI: [10.1002/jcc.540100111](https://doi.org/10.1002/jcc.540100111).
- [32] D. S. Lambrecht y C. Ochsenfeld. Multipole-based integral estimates for the rigorous description of distance dependence in two-electron integrals. *J. Chem. Phys.* **123** (2005), pág. 184101. DOI: [10.1063/1.2079967](https://doi.org/10.1063/1.2079967).
- [33] I. Shavitt. The Gaussian Function in Calculations of Quantum Mechanics. En: *Methods in Computational Physics*. Ed. por B. Alder, S. Fernbach y M. Rotenberg. New York: Academic Press, 1963, págs. 1-45.
- [34] M. Hô y J. M. Hernández-Pérez. Evaluation of Gaussian Molecular Integrals. *The Mathematica Journal*, **14.3** (2012). DOI: [10.3888/tmj.14-3](https://doi.org/10.3888/tmj.14-3).
- [35] J. Rys, M. Dupuis y H. F. King. Computation of Electron Repulsion Integrals Using the Rys Quadrature Method. *Journal of Computational Chemistry* **4.2** (1983), págs. 154-157. DOI: [10.1002/jcc.540040206](https://doi.org/10.1002/jcc.540040206).
- [36] M. Hô. Apunte: Evaluar la Función de Boys. Comunicación personal. Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, México, 2020.
- [37] R. Lindh. Integrals of Electron Repulsion. En: *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd, 1988, págs. 1337-1351.
- [38] M. Hô. Apunte: Los valores esperados. Comunicación personal. Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, México, 2020.
- [39] M. Hô y J. M. Hernández-Pérez. Evaluation of Gaussian Molecular Integrals - II. Kinetic-Energy Integrals. *The Mathematica Journal*, **15.1** (2013). DOI: [10.3888/tmj.15-1](https://doi.org/10.3888/tmj.15-1).
- [40] M. Hô y J. M. Hernández-Pérez. Evaluation of Gaussian Molecular Integrals - III. Nuclear-Electron Attraction Integrals. *The Mathematica Journal*, **16.9** (2014). DOI: [10.3888/tmj.16-9](https://doi.org/10.3888/tmj.16-9).

- [41] I. S. Ulusoy y A. K. Wilson. Slater and Gaussian basis functions and computation of molecular integrals. En: *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*. Ed. por S. M. Blinder y J. E. House. Elsevier, 2019, págs. 31-61.
DOI: [10.1016/B978-0-12-813651-5.00002-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813651-5.00002-4).



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 el C. **GONZÁLEZ TREJO CIPRIANO ARIEL** con número de matrícula **20154005273** cuyo título es:

“Caracterización de Interacciones Químicas mediante el Integrande de Intercambio Kij.”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **Licenciado en Diseño Molecular y Nanoquímica**.

Cuernavaca, Mor a 13 de marzo del 2021

Atentamente
Por una universidad culta

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

DRA. MARGARITA I. BERNAL URUCHURTU
DR. JULIO MANUEL HERNÁNDEZ PÉREZ
DR. MINUHHY HÔ
DR. RAMON HERNÁNDEZ LAMONEDA
DR. ROBERTO BERNAL JÁQUEZ

PRESIDENTE
SECRETARIO
VOCAL
PRIMER SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE (NO PARTICIPA)



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

MINHUY HO NGUYEN | Fecha:2021-05-13 14:01:38 | Firmante

huNQLrtt9ouAE7LXY26iJS7odW+AoV5Pg5UZQ1ABAOYf9Ysxo+kSg822VIXHSv/to5Fo0iq3twr/acYpfrvxeoDnNveJcwS/pN3vCf0H+QIL8enrijPmm0RQwxlVIM7QM3atTio+geGudV
y5RAoOri+8TDk5ZzSBe9l/yS1vAh+4rZZJQHgX2cG17PnOSkJYY5XucHWlwGpJgWgQgVEeCtG/wXXRtqZgPr5CyVVCVHTOXsTEKtX1GaTQYS27POeeQj3e9mf1pMa5mhqGYA
0+HR/AGb8NpUxcM+zTnIDeId8YxZFkSNnSAEBnuxpKDBfmaTIQC0/c3KOD8N1hEbsomQ==

JULIO MANUEL HERNÁNDEZ PÉREZ | Fecha:2021-05-13 14:18:21 | Firmante

Y5Pz2M2m/G3G3049NoirjkmzKQHvXkNVuPRDSHKXeuwAKFKi0HupLKonTE9aXD5ZyM6BA8PtPrqRoFZCZwmtXWAQvi1zrSQHWvjWiOIP3f1/3XLMDOHKE2mvwUyzXqNWtIZ
QZLI+you7vAy7ppH4knt2ghvFJbM+L5r986mWjLk55K2Ymw1F+mTdiqEPoNga/pr32qqGa85p6Pl2rhX+K1wZdg4S3R3Kda3yoj2tw4JdKsYQOsnx0wAGFGnQVzB8tgf0heBA8AltC
UnpFCfI00pSvkk/E+HIHIFEkuB/3y7XJO/mpubGgKd1r4jKuei5iHNs1QnKwdF0gDkkOeslkQ==

MARGARITA ISABEL BERNAL URUCHURTU | Fecha:2021-05-13 16:18:07 | Firmante

ASUf6f7sf5tms5tojt0UUUQU0A9vxFhQGlcMn2iPYXpQ/zrZy2pEKUIGiJaqm1c30yOKoKCO2r2kecMrL4beSNLAZw1WaUytP3Vi30fU7sikKCLVZ77goyFF9UBF7jTz+MuLctjissZ+
OCR0w9I9k/BkNRJP7VWLGry7/TGnv4bgxRCoyUMbclqOgtZs/8udTt7hLWmqCC0XdgbEMyW1m0u3RS9k5+yB1281nROwSlnXEMaj9FrVr9Oik/BSg4ly7Q9O6o8cb/loAhAWEp
Stj0U/mlvI9VG13q9KmNoV8vB+OA3pgc0Mr7K5+5vjvJ+jwWHe36iwnux+h3auSxhcFaQ==

RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2021-05-13 17:37:39 | Firmante

KQq0P2c0z+3610oVTiyu70cotaGd/Hl3hVnasn4nb3MG+8P4lkhfCVBdo/8ZalAHCx3SKccqsnReFs0K9eou/Yg9LXYVlnp02ewQKeOyChw9M0WcqYwpp/E8gbT388JMrXTJIBAAE
F+SktcfOWCz2xakdssasGK1Ch/JZsRU4lwNFH2T+/sY1H2bM/IAQRikk0IGnIYpYU33KS927Qyu1t61GGMN4YVfPodAFYj0FLO2yUoZnxkAW33vHRwGFVXGesO9Jb/sd1/MMZ2
PeKhq6riJjYJBWHbGVFuL+/00k5T2uWI2gZeJVJ9WTxuoYHpHcoYzza6dEQbtIZ3ah/3Uw==

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



qu9QCO

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/kgmwQNm4H0eNaBhSmllXCAY9koJMraS8>

