



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

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. **ALANIS MANZANO EMILIANO ISAIAS** con número de matrícula **20154000160** cuyo título es:

"ESTUDIOS *ab initio* Y DE LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD DE LOS PRIMEROS TRES ESTADOS MAGNÉTICOS DEL CÚMULO Li_3^+ "

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

Cuernavaca, Mor a 11 de marzo del 2021

Atentamente
Por una universidad culta

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

DR. RAMÓN HERNANDEZ LAMONEDA
DR. MINHUY HỒ NGUYEN
DR. ALEJANDRO RAMÍREZ SOLÍS
DR. HUMBERTO SAINT-MARTÍN POSADA
DR. JORGE HERNANDEZ COBOS

PRESIDENTE
SECRETARIO
VOCAL
PRIMER SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

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

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

Sello electrónico

HUMBERTO SAINT MARTIN POSADA | Fecha:2021-03-11 13:27:34 | Firmante

DI4u0lgSb5RSleEP3jwCSkkHqC7Sy9zkzrtvKSu3prNGoqPkPeJ4xGkywodVSfXAGJU+Sul3kGRds8Ca2ZV6N1MNUscTOZUMVnfl6J2AwygMWx+uADOao346Bml6mHB5AZ6Kq0UeRcArjw/STFfuPb4/QqkPGS/51D/Ld//e/Pv380uuf3ldyArf9No9jS9vEM+95L6GKGU55nbdCw+3v8nsqGSXklzno01iR1BgDFKuE8l7JerE2NBYNQZgiXMAI+UjH5oal7qJACYEAMuKATX0xBdyedqER74PpOuwjkwMiEcjEJGyBjP6SE1ACT87uWKfig8M3a6TS+dTslQ==

ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS | Fecha:2021-03-11 17:58:00 | Firmante

w4uFZ92pPy5/hki1BbleEqfQgJ2lkCPmg68/2Pv5SoqdCBsyE9z8GeHOEg3kDKbzTLReRmZNBci7GLjWKN+ZheQJ6yEf5FCd6qLMCbteZWJxym3vFJxh4igjHctxNS9fQEYUOSVdx4hL7HzYoEGDPwJ068qOV9QMCHH113fDXOn1VjkENEEHHyf6Ulie1glV3DP7w2N0l6kVv21+k4yrlGzm1toQePBEGYjqIRhBqp25KBCV97B1Mz6Z2PTN1UIFh9jMwCAJEXa7O1NVShPfcFaYqCjRUKZnksXWo8hU4ON9kgWgy+v18erMs01J6Vbx9X06Ckw/oH8aMX33V+uPQ==

MINHUY HO NGUYEN | Fecha:2021-03-11 19:55:37 | Firmante

wrvTeJWCdL1HiBNp7EjR4KPPKifUPw8LCCcocbgtahVM6I3rPidyWaO1iEBek+WS8bXDGz48e5CzHz71Ys1E8M4q5wUyhesP6xyoBs4HJ3OLu//fhrR1OX5Xp+m0Hozio8Ak6pAShfr5pZr+NjwdZnsMlibUGWXJR47/4ISTKnOdw5AVwgZn1dkd/ZbjaDfuAou9/iPrcZ42qpXmY/tbLkFac+8rTjmUMgjlw2R/Nq7UWaRSC/FI1AYV+DthbEsodQ8X5vHzhA2wVmc5yTyVPDV+H2F19TOu+DxHJ1rkY0Ocu8etCvVWmEUUUWTPeTM7JdkQ5/RJZwndPnXARQ==

RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2021-03-12 16:02:07 | Firmante

ME0xLDPHbprE5EbX6sHZEuF45KJdOGgDh3bma7FddnIN/1ZCDvs5hiTpuTHuoiotJgJIRP8TctiSUGd1AcaRRILfcMph40a7VEcQnZqwnw4qKYtFohqInQxmpBBdp9T9VyibNdX8a2eAVFdXVNC0yPLN96vn/ytule57P2D4LkHkHKAQzlcKNQss3NjVPgoxhIR0dc7S0ab5c1v7WrEvMnu37OZMImF+pW9Q60EQIJAkHURxbSLZ5H5cq8RgjFzBDXjNonUildo540Y+I6a6e80a9OU1fvCQ6hBF+z/CA9tJkScGofnM0JyDR/9+Bp7w7BTEVhwl1qolK3C8nQ==

JORGE HERNÁNDEZ COBOS | Fecha:2021-03-24 07:43:14 | Firmante

gyKc0yV/11oyKZH8xS0zOXBC0aplfHRW11sn+k7dloYPw8n+Vf3dTcUI2ZA1I8DuERHLTAxtT7W84oxqQ0rKHs+U4mtwuCctzoUbzoRBlkxm0rtYOLWi9cNn0mxgWQseKP6a5hJvfZVlnMFbKYjkJHXee1Lfbwl1SCxuOwcW1MWNJz4O159usvhkR1M5KWj/2XKJdVPq6MPgA+Vdir17VQMU/Mg49cChS+LprvNDTXxJXUIGOk6EO+35ssTOfHzBjKUn1U8sRppqITclK0v3Ubg/UA9tXVMZAmMQOCJZqpWoxFO0n9sZykWCBu7ghNvgUZHnPAx0Acmk2iBc4csjKw==

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



6zRWoM

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/yeMKF8Doo10CFraZuE4oqyFW3HlyhAQ>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS

**ESTUDIOS *ab initio* Y DE LA TEORÍA DE
FUNCIONALES DE LA DENSIDAD DE LOS PRIMEROS
TRES ESTADOS MAGNÉTICOS DEL CÚMULO Li_{13}^+**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Emiliano Isaías Alanís Manzano

Director de la Tesis: Dr. Alejandro Ramírez Solís

Cuernavaca, Morelos, 2020

Resumen

En esta tesis se presentan estudios DFT (GGA e híbridos) y multirreferenciales de referencia para los tres estados más bajos de spin del cúmulo Li_{13}^+ . Se realizaron optimizaciones completas de geometría al nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ. Debido a que 12 electrones activos en 12 orbitales activos abarcan el espacio activo completo de valencia, nuestros resultados a nivel CASPT2(12,12)/cc-pVTZ son considerados como referencia para este cúmulo catiónico. Los resultados importantes son: Los isómeros iniciales estudiados, excepto el icosaedro, no son estables a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ y se deforman en otras estructuras menos simétricas produciendo 5 nuevas geometrías estables un tanto diferentes cuando los efectos de correlación no-dinámica son incluidos completamente dentro del espacio activo completo de valencia. Nuestras estructuras de menor energía a nivel CASPT2(12,12)/cc-pVTZ son un antiprisma cuadrado singulete ($S=0$) y un icosaedro quintuplete ($S=2$), el primero es el más bajo en energía mientras que el segundo se encuentra solo a 1.5 kcal/mol por encima. El triplete ($S=1$) más bajo yace a 5.0 kcal/mol por encima del estado base singulete. Las descripciones DFT tanto GGA

como híbrida proporcionan descripciones estructurales/energéticas erróneas y poco confiables debido a que las funciones de onda para todos los estados de spin presentan un carácter altamente multirreferencial. Se encontró que la predicción de las propiedades moleculares es muy sensible tanto al tratamiento de la correlación electrónica como a la base atómica utilizada.

Índice general

Nomenclatura	VII
1. Introducción	1
2. Objetivos	7
2.1. Objetivo General	7
2.2. Objetivos particulares	7
3. Métodos <i>ab initio</i>	9
3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	9
3.2. Método de Hartree-Fock	13
3.2.1. Energía del determinante de Slater	15
3.2.2. Ecuaciones de Hartree-Fock	20
3.2.3. Spin-orbitales restringidos y no restringidos	26
3.2.4. Hartree-Fock restringido para capa cerrada	28
3.2.5. Introducción de una base: Ecuaciones de Roothaan	32
3.2.6. La densidad de carga	35

3.2.7.	Expresión para la matriz de Fock	37
3.2.8.	Ortogonalización de la base	40
3.2.9.	El procedimiento SCF	43
3.2.10.	Funciones base	44
3.3.	Métodos de correlación electrónica	48
3.3.1.	Tipos de correlación electrónica	49
3.3.2.	Funciones de estado configuracionales	50
3.3.3.	Interacción de configuraciones (IC)	52
3.3.4.	Método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)	54
3.3.5.	Método de espacio activo completo en un campo autoconsis- tente (CASSCF)	55
3.3.6.	Procedimiento del método CASSCF	56
3.4.	Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger	57
3.4.1.	Partición Møller-Plesset del Hamiltoniano	60
3.5.	CASPT2	61
4.	Teoría de funcionales de la densidad	62
4.1.	Matrices densidad de primer y segundo orden	63
4.2.	Teoremas de Hohenberg y Kohn	65
4.3.	La funcional de la energía	67
4.4.	Funcionales de intercambio y correlación	70
4.4.1.	Aproximación local de la densidad	70

4.4.2.	Aproximación del gradiente generalizado	71
4.4.3.	Funcionales híbridos de intercambio y correlación	72
5.	Metodología	75
5.1.	Programas utilizados: Gaussian 09 y Molpro	75
5.1.1.	Criterios de convergencia geométrica de Gaussian 09	76
5.2.	Bases utilizadas	76
5.2.1.	6-31G	77
5.2.2.	Bases consistentes con la correlación	78
5.3.	Funcionales de intercambio y correlación	81
5.4.	Detalles CASSCF(n,m)	81
5.4.1.	Numero de CSF para los diferentes estados de spin	81
5.5.	Efecto Jahn-Teller	82
5.6.	Energía libre de Gibbs	83
5.7.	Energía de enlace por átomo	85
6.	Resultados y discusión	86
6.1.	Geometrías optimizadas	86
6.1.1.	PBE0/cc-pVTZ	86
6.1.2.	CASSCF(8,8)/cc-pVDZ	88
6.1.3.	CASSCF(10,10)/cc-pVDZ	90
6.1.4.	CASSCF(12,12)/cc-pVDZ	91
6.2.	Comparación de la energía electrónica de los diferentes isómeros	93

6.2.1. DFT	93
6.2.2. CASSCF(n,m)	97
6.2.3. Funciones de onda CASSCF(12,12)	102
6.2.4. CASPT2(n,m)	105
6.3. Estructuras de mínima energía para cada estado de spin	108
6.3.1. DFT:PBE,PBE0	109
6.3.2. CASSCF(n,m)	111
6.3.3. CASPT2(n,m)	113
6.4. Análisis de carga NBO	114
6.4.1. Análisis de carga utilizando la densidad CASSCF(12,12)	118
6.5. Análisis de Spin Mulliken:DFT	118
6.6. Energía de los orbitales Kohn-Sham	120
6.7. Energías de enlace por átomo (Experimentos vs. Teoría)	127
6.8. Potencial de ionización (Experimentos vs. DFT)	129
6.9. DFT vs. <i>ab initio</i>	132
7. Conclusiones	134

Nomenclatura

Abreviaturas

ΔG_{tot} Energías libres de Gibbs a 298 K relativas al mínimo absoluto

6-31G Base atómica Gaussiana de Pople doble zeta de valencia dividida

APC112 Antiprisma cuadrado con los átomos tapa en un patrón 1-1-2

APC13 Antiprisma cuadrado con los átomos tapa en un patrón 1-3

APC22 Antiprisma cuadrado con los átomos tapa en un patrón 2-2

APC4T Antiprisma cuadrado con cuatro tapas

BCC Estructura del empaquetamiento compacto cúbico centrado en el cuerpo

CASPT2 Complete active space second-order perturbation theory

CASSCF Complete active space self-consistent field

cc-pVDZ Base atómica Gaussiana de Dunning consistente con la correlación doble zeta de valencia dividida con polarización

cc-pVTZ Base atómica Gaussiana de Dunning consistente con la correlación triple zeta de valencia dividida con polarización

CGF Funciones Gaussianas contraídas

CSF Configuration state functions

DFT Density functional theory

GGA Generalized gradient approximation

GTO Gaussian type orbital

HF Hartree-Fock

IC Interacción de configuraciones

ICO Icosaedro

ICS Interacción de configuraciones incluyendo las excitaciones simples

ICSD Interacción de configuraciones incluyendo hasta las excitaciones dobles

ICSDQ Interacción de configuraciones incluyendo hasta las excitaciones cuádruples

ICSdTQ Interacción de configuraciones incluyendo hasta las excitaciones quíntuples

LDA Linear density approximation

MCSCF Multiconfigurational self-consistent field

NBO Natural bond orbitals

SCF Self-consistent field

STO Slater type orbital

STO-IG Contracción de I Gaussianas para imitar un STO

Símbolos

ϵ_k Energías orbitales dentro de la aproximación HF

$\hat{\mathcal{J}}$ operador de Coulomb

$\hat{\mathcal{K}}$ operador de intercambio

α Spinor alpha

$\hat{\alpha}$ Spinor beta

ΔE_S Energías relativas al mínimo de cada estado de spin

ΔE_{tot} Energías relativas al mínimo absoluto

\hat{a}_a Operador de aniquilación de electrones en el spin orbital χ_a

\hat{a}_r^+ Operador de creación de electrones en el spin orbital χ_r

\hat{F}_i Operador de Fock para el i -ésimo electrón

\hat{g}_{ij} Operador bielectrónico que representa la repulsión entre electrones

\hat{H}	Hamiltoniano electrónico
\hat{h}_i	Operador monoeléctrico que describe el movimiento del i -ésimo electrón en el campo de los núcleos
\hat{S}^2	Operador de spin total al cuadrado
\hat{S}_z	Operador de spin en la dirección z
\hbar	Constante reducida de Planck
F	Matriz de Fock
S	Matriz de traslape
Φ_0	Función de onda Hartree-Fock en forma de determinante de Slater para el estado base
ϕ_μ	Orbitales atómicos
ϕ_i	Orbitales Kohn-Sham
ψ	Orbital espacial
χ_i	Spin orbital i
$\rho(\mathbf{r})$	Densidad de probabilidad (densidad de carga) total
$E[\rho]$	Funcional de la energía
E_0^{HF}	Energía del estado base dentro de la aproximación HF

E_b/N Energía de enlace por átomo para cúmulos catiónicos

E_{corr} Energía de correlación

E_n Energía electrónica del estado n

$E_{xc}[\rho]$ Funcional de intercambio y correlación

$E_{xc}^{\text{Meta-GGA}}[\rho]$ Funcional de la energía de intercambio y correlación dentro de la aproximación Meta-GGA

E_{xc}^{PBE0} Funcional GGA de la energía de intercambio y correlación de Perdew–Burke–Ernzerhof

E_{xc}^{PBE0} Funcional híbrido de la energía de intercambio y correlación de Perdew–Burke–Ernzerhof

$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho]$ Funcional de la energía de intercambio y correlación dentro de la aproximación GGA

$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho]$ Funcional de la energía de intercambio y correlación dentro de la aproximación LDA

E_{ZPE} Energía de punto cero dentro de la aproximación armónica

J_{12} Integral de Coulomb

K_{12} Integral de intercambio

k_B Constante de Boltzmann

$P_1(\mathbf{r}'_1; \mathbf{r}_1)$ Matriz densidad de primer orden

$P_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ Matriz densidad de segundo orden

$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ Matriz densidad de dos partículas

$P_{\mu\nu}$ Matriz densidad

S Entropía dentro de la aproximación armónica

S_A Espacio activo del método CASSCF

ET(X) Estado de transición con X frecuencias imaginarias

Lista de tablas

6.1. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) y energías libres de Gibbs a 298 K relativas al mínimo absoluto (ΔG_{tot}).	94
6.2. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) y energías libres de Gibbs a 298 K relativas al mínimo absoluto (ΔG_{tot}).	95
6.3. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) y energías libres de Gibbs a 298 K relativas al mínimo absoluto (ΔG_{tot}).	96
6.4. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) y energías libres de Gibbs a 298 K relativas al mínimo absoluto (ΔG_{tot}).	96
6.5. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ.	98

6.6. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVTZ.	98
6.7. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVDZ.	99
6.8. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVTZ.	100
6.9. Resultados del cálculo CASSCF(12,12)/cc-pVDZ para el estado singulete con geometría inicial BCC. Se muestran las primeras 12 configuraciones de mayor coeficiente IC y los números naturales de ocupación.	103
6.10. Resultados del cálculo CASSCF(12,12)/cc-pVDZ para el estado triplete con geometría inicial icosaédrica. Se muestran las primeras 12 configuraciones de mayor coeficiente IC y los números naturales de ocupación.	103
6.11. Resultados del cálculo CASSCF(12,12)/cc-pVDZ para el estado quintuplete con geometría inicial del antiprisma cuadrado con cuatro tapas. Se muestran las primeras 12 configuraciones de mayor coeficiente IC y los números naturales de ocupación.	104

6.12. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASPT2(8,8)/cc-pVDZ.	105
6.13. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSPT2(8,8)/cc-pVTZ.	105
6.14. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSPT2(10,10)/cc-pVDZ.	106
6.15. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASPT2(10,10)/cc-pVTZ.	106
6.16. Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASPT2(12,12)/cc-pVDZ.	107
6.17. Estructuras de mínima energía a nivel DFT/cc-pVDZ.	109
6.18. Estructuras de mínima energía a nivel DFT/cc-pVTZ.	110
6.19. Estructuras de mínima energía a nivel CASSCF(m,m)/cc-pVDZ; m=8,10,12.	111
6.20. Estructuras de mínima energía a nivel CASSCF(m,m)/cc-pVTZ; m=8,10.	112
6.21. Estructuras de mínima energía a nivel CASPT2(m,m)/cc-pVDZ; m=8,10,12.	113
6.22. Estructuras de mínima energía a nivel CASPT2(m,m)/cc-pVTZ; m=8,10.	114
6.23. Energías de enlace por átomo a nivel DFT/cc-pVDZ.	127

6.24. Energías de enlace por átomo a nivel DFT/cc-pVTZ.	128
6.25. Energías de enlace por átomo para CASSCF(10,10)/cc-pVTZ y CASPT2(10,10)/cc-pVTZ.	128
6.26. Energías de enlace por átomo para CASSCF(12,12)/cc-pVDZ y CASPT2(12,12)/cc-pVDZ.	129
6.27. Potenciales de ionización a nivel PBE0/cc-pVTZ.	130
6.28. Comparación de los resultados CASPT2(12,12) y DFT(PBE0) con la base cc-pVDZ para los tres estados de spin más bajos en energía. . .	132
6.29. Comparación de los resultados CASPT2(10,10) y DFT(PBE0) con la base cc-pVTZ para los tres estados de spin más bajos en energía. . .	133

Lista de figuras

1.1. Isómeros a estudiar en esta tesis para los estados de spin $S=0,1,2$	6
3.1. Comparación de la calidad del ajuste por mínimos cuadrados de una función Slater 1s obtenido con STO-1G, STO-2G y STO-3G.	48
3.2. Representación esquemática de los tres subespacios orbitales del ansatz CASSCF.	56
5.1. Energía electrónica (Hartree) como función del ángulo LiLiLi, calculada a nivel DFT con el funcional PBE0 y la base 6-311G*. Hay dos estados estacionarios casi degenerados: $\theta = 51.39^\circ$ y $\theta = 72.32^\circ$; el primero resulta ser un estado de transición mientras que el segundo es un mínimo.	83
6.1. Geometrías optimizadas a nivel PBE0/cc-pVTZ con geometría inicial del isómero ICO y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	86

6.2. Geometrías optimizadas a nivel PBE0/cc-pVTZ con geometría inicial del isómero BCC y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	87
6.3. Geometrías optimizadas a nivel PBE0/cc-pVTZ con geometría inicial del isómero APC4T y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	87
6.4. Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero ICO y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	88
6.5. Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero BCC y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.. . . .	89
6.6. Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero APC4T y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	89
6.7. Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero ICO y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	90
6.8. Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero BCC y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	90

6.9. Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero APC4T y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	90
6.10. Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero ICO y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	91
6.11. Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero BCC y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	92
6.12. Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero APC4T y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.	92
6.13. Comparación de las energías electrónicas para los diferentes isómeros a nivel DFT. No se muestran las gráficas para la base 6-31G. . . .	97
6.14. Comparación de las energías electrónicas para los diferentes isómeros a nivel CASSCF(8,8) y CASSCF(10,10).	101
6.16. Comparación de las energías electrónicas para los diferentes isómeros a nivel CASPT2(8,8) y CASPT2(10,10).	108
6.17. Análisis de carga NBO para el singulete más estable a nivel PBE0/cc-pVTZ. Se muestra la distribución de carga para ambos funcionales (PBE Y PBE0).	115

6.18. Análisis de carga NBO para el triplete más estable a nivel PBE0/cc-pVTZ. Se muestra la distribución de carga para ambos funcionales (PBE Y PBE0).	116
6.19. Análisis de carga NBO para el quintuplete más estable a nivel PBE0/cc-pVTZ. Se muestra la distribución de carga para ambos funcionales (PBE Y PBE0).	117
6.20. Análisis de carga NBO para los tres estados de spin más bajos en energía a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ.	118
6.22. Análisis de spin (Mulliken) para el quintuplete más estable a nivel PBE0/cc-pVTZ. Se muestra la distribución de spin para ambos funcionales (PBE Y PBE0).	120
6.24. Energía de los orbitales ocupados más altos en energía del cúmulo Li_{13}^+ para el estado singulete con geometría inicial del isómero APC4T. Orbitales obtenidos a nivel PBE0/cc-pVTZ.	122
6.26. Energía de los orbitales ocupados más altos en energía del cúmulo Li_{13}^+ para el estado triplete con geometría inicial del isómero APC4T. Orbitales obtenidos a nivel PBE0/cc-pVTZ.	124
6.28. Energía de los orbitales ocupados más altos en energía del cúmulo Li_{13}^+ para el estado quintuplete con geometría inicial icosaédrica. Orbitales obtenidos a nivel PBE0/cc-pVTZ.	126
6.29. Pasos de optimización geométrica para a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ. Optimizaciones de menor energía para cada estado de spin. .	131

Capítulo 1

Introducción

There's plenty of room at the bottom.

- Richard P. Feynman.

Los cúmulos no son más que una colección de átomos enlazados. Los artesanos del medievo, sin ningún conocimiento científico, ya utilizaban tales cúmulos para hacer coloridos vitrales mediante tratamientos 'especiales' de algunos vidrios que contienen metal[1]. Sin embargo, la elucidación de la estructura de los cúmulos solo fue posible hasta el siglo XX. Las primeras investigaciones son, tal vez, debidas a Rayleigh; él identificó que los colores de los vitrales son debido al esparcimiento de la luz por pequeñas partículas metálicas embebidas en el vidrio[2]. Después Mie en 1908 dio una solución exacta a las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de radiación electromagnética por partículas esféricas pequeñas, con tamaños menores que la longitud de onda de la radiación incidente [3]. Desde entonces los cúmu-

los han llamado mucho la atención tanto teóricamente como experimentalmente. El número de átomos puede variar desde el menor posible, esto es 2, hasta un límite superior vagamente definido de algunas centenas de miles de átomos.

Hay que hacer notar que existen un número infinito de tipos de cúmulos atómicos, desde los homonucleares A_n , los di-nucleares $A_n B_n$ hasta los heteronucleares de orden arbitrario $A_n \cdots B_m$. Se ha descubierto que las propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas, el potencial de ionización, la electro-afinidad, la conductividad eléctrica o térmica, el calor específico, entre otras, dependen fuertemente del número de átomos presentes en los cúmulos, incluso para los cúmulos homonucleares cuando n es mucho menor que el número de Avogadro. Muchas de las propiedades observables de un cúmulo están gobernadas por su estructura, además tanto la estructura como las propiedades electrónicas de los cúmulos son, en general, difíciles de medir experimentalmente[4, 5], esto hace que las investigaciones teóricas sean importantes y necesarias en su estudio. Fundamentalmente, los cúmulos son un modelo para tratar de entender las semejanzas y diferencias que existen en las propiedades físicas importantes a nivel de átomos y moléculas a materia en bulto. En la descripción de la formación de cúmulos es necesario un entendimiento profundo de los procesos involucrados en el crecimiento del cúmulo con n átomos al de $n + 1$ átomos. Algunos cúmulos imitan las propiedades de elementos de la tabla periódica. Materiales novedosos con propiedades ajustadas casi a voluntad pueden ser sintetizados al ensamblar estos cúmulos[6]. El problema principal en el estudio químico y físico de los cúmulos es el entendimiento de su

estructura molecular y electrónica.

Los cúmulos metálicos son de gran interés para la comunidad científica, académica y tecnológica. Esto, en parte, es debido a que los cúmulos metálicos juegan una parte importante en química, física, ciencia de materiales, entre otras. Además estos cúmulos han presentado retos teóricos al tratar de entender procesos importantes en fisicoquímica de superficies[7], e.g. catálisis, así como la estructura de una gran variedad de materiales que van desde semiconductores[8], conductores[9] a superconductores[10]. Las propiedades de los cúmulos metálicos son dependientes del tamaño, difieren considerablemente de su contra-parte en bulto y exhiben características únicas[11, 12]. Esto da ideas en usar los cúmulos metálicos como bloques de construcción de nuevos nano-materiales[6, 13, 14].

Para cúmulos de metales alcalinos, la presencia de un solo electrón de valencia por átomo lleva a dos fenómenos interesantes. Primero, los enlaces tienden a ser no direccionales a diferencia de cúmulos de elementos con electrones p y d en su valencia. Segundo, la superficie de energía potencial se vuelve muy 'plana' y muestra varios mínimos locales poco profundos[15]. Esto lleva a estructuras diferentes pero muy cercanas en energía. La libertad estructural nos conduce a descartar métodos modestos de correlación electrónica. Varios trabajos han demostrado que la correlación electrónica es una contribución esencial en la estabilidad de cúmulos de metales alcalinos neutros, aniónicos y catiónicos[16-18].

El litio al tener un solo electrón de valencia y ser el elemento metálico más ligero parece ser un buen punto de partida para lograr un entendimiento amplio de los

cúmulos metálicos. Sin embargo investigaciones teóricas han demostrado que los cúmulos de litio no son tan simples: algunos son fluxionales y muestran dinámica complicada[19, 20] e.g. Li_3 y Li_5 , otros muestran estados de spin inusuales[21] o estructuras inusuales[22]. Por ejemplo, para el cúmulo Li_6^- resulta particularmente difícil determinar el estado base ya que existen al menos tres isómeros estructuralmente diferentes pero muy cercanos en energía. Se necesitaron cálculos CCSD(T) con grandes bases atómicas para establecer de manera confiable su estabilidad relativa[15]. Es ahora bien sabido que los cúmulos de litio son más complicados que lo intuitivamente esperado.

En un trabajo reciente se estudió la estabilidad de los diferentes estados de spin del cúmulo Li_{55}^+ [23]. Con el método DFT se encontró que el ordenamiento energético de los diferentes estados de spin ($S=0,1,2$) depende fuertemente de la calidad de la base atómica y del funcional de intercambio y correlación utilizado. Además, al utilizar una descripción *ab initio* CASSCF(8,8) se predicen resultados energéticos dramáticamente diferentes a los predichos por la DFT, asimismo al considerar las correcciones perturbacionales a segundo orden de las funciones de onda CASSCF i.e. al utilizar el método CASPT2(8,8) se modifica de manera fundamental la jerarquía del ordenamiento energético de los diferentes estados de spin respecto a CASSCF(8,8) y DFT. A nivel de teoría CASSCF(8,8) se demostró el carácter multiferencial del sistema. Esto no resulta realmente sorprendente ya que incluso para el cúmulo neutro Li_3 existen 3 estructuras estrictamente degeneradas cuando la configuración nuclear es C_{2v} para el estado fundamental con spin 1/2 (doblete).

Por otro lado es conocido que para esta clase de cúmulos se presenta el efecto Jahn-Teller, lo que produce una disminución de la energía cuando se deforma ligeramente el esqueleto nuclear simétrico D_{3h} llevándolo a tres configuraciones menos simétricas C_{2v} degeneradas [24].

Estos resultados demuestran que para el ordenamiento energético de los primeros estados de spin del cúmulo Li_{55}^+ , los efectos de correlación tanto dinámica como no-dinámica son cruciales. Claramente los métodos computacionales basados en la teoría de los funcionales de la densidad a la Kohn-Sham son incapaces tomar en cuenta la correlación no-dinámica, por lo que resultan fundamentalmente inadecuados para estudiar esta clase de sistemas. Para estudios a nivel CASSCF(8,8), considerando un espacio activo muy restringido dado que existen 55 orbitales 2s con un electrón cada uno, el costo computacional fue alto, tan alto que las optimizaciones de geometría no convergieron y, para calcular las diferencias de energía, se tomaron las geometrías con menor energía para cada estado de spin. Para este cúmulo el método CASSCF(54,54) considera el espacio activo ideal de valencia, sin embargo esto es claramente impracticable.

En este punto hacemos notar que el cúmulo Li_{55}^+ tiene una estructura icosaédrica de cuatro cascarones concéntricos: (1,12,30,12). Este hecho nos sugiere que es posible estudiar el cúmulo semilla Li_{13}^+ (también icosaédrico) utilizando el método CASSCF(12,12) y posteriormente CASPT2(12,12) de modo que estos resultados se conviertan en referencias (*benchmark*) absolutas para futuros estudios basados en la DFT. El menor número de electrones respecto al cúmulo Li_{55}^+ nos va a permi-

tir utilizar métodos mucho más sofisticados con bases de mejor calidad para hacer estudios químico-cuánticos de referencia que incluyan la correlación no-dinámica explícitamente. Para el cúmulo Li_{13}^+ el método CASSCF(12,12) considera el espacio activo ideal de valencia. Se conocen más de media docena de isómeros estables para cúmulos de 13 átomos[25-27]. Por lo anterior es necesario estudiar la estabilidad relativa entre ellos; además se sabe que las geometrías y estabilidad de diferentes estados de spin de cúmulos de litio y sodio neutros difieren de las correspondientes a cúmulos catiónicos o aniónicos[28]. En esta tesis se estudia de la estabilidad relativa de los tres primeros estados de spin ($S=0,1,2$) del cúmulo Li_{13}^+ con geometría icosaédrica y dos isómeros más: estructura BCC (estructura derivada del empaquetamiento compacto BCC) y antiprisma cuadrado con cuatro tapas.

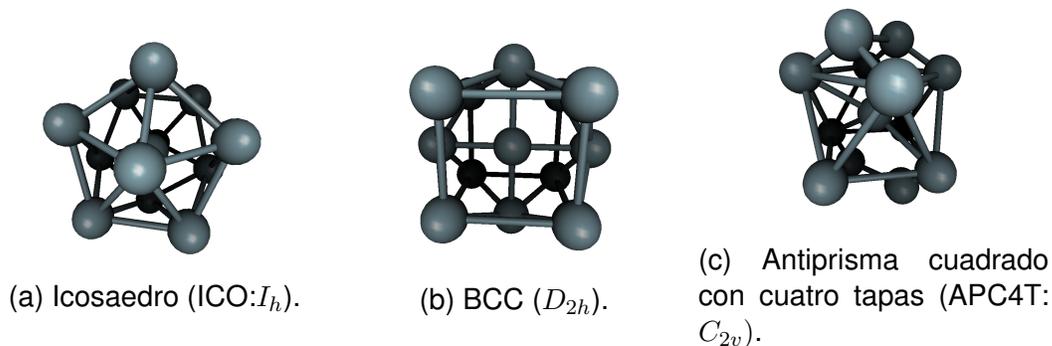


Figura 1.1: Isómeros a estudiar en esta tesis para los estados de spin $S=0,1,2$.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo General

Se desea obtener el ordenamiento energético de los diferentes estados de spin para el cúmulo Li_{13}^+ y las estructuras más estables utilizando la descripción más precisa posible para la estructura electrónica. Se evaluará cuantitativamente la pertinencia y confiabilidad de los métodos basados en la DFT Kohn-Sham.

2.2. Objetivos particulares

Se determinarán las energías y estructuras óptimas partiendo de los cúmulos con simetría I_h , D_{2h} y C_{2v} utilizando métodos DFT en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) e híbridos, así como métodos multirreferenciales CASSCF y CASPT2. Para cada estado de spin del cúmulo Li_{13}^+ y para cada método de estruc-

tura electrónica utilizado:

- Se optimizarán las geometrías I_h , D_{2h} y C_{2v} correspondientes a los estados singulete, triplete y quintuplete de Li_{13}^+ .
- Se determinarán las diferencias de energía y se determinará el carácter del estado estacionario en la superficie de energía potencial a través de un análisis vibracional para cada método de estructura electrónica, para cada estado de spin y para cada tipo de isómero.
- Se analizará la distribución de carga y de spin por átomo para las geometrías optimizadas de menor energía correspondientes a cada estado spin
- Se analizarán las simetrías de los orbitales moleculares involucrados en la definición de los estados singulete, triplete y quintuplete.

A nivel de teoría DFT (GGA e híbrida) se usan tres bases Gaussianas (6-31G, cc-pVDZ y cc-pVTZ). Con los métodos CASSCF(n,m) y CASPT2(n,m) se hace un estudio incremental con $n=m$; $n=8$, $n=10$ hasta $n=12$ utilizando las mismas bases que para DFT.

Capítulo 3

Métodos *ab initio*

3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Consideremos un sistema molecular conformado por M núcleos con masas m_1, m_2, \dots, m_M respectivamente, y con N electrones con masa $m = 1$ (usando unidades atómicas).

La ecuación de Schrödinger correspondiente es:

$$\hat{H}_{mol} \Psi_n^{tot} = E_n^{tot} \Psi_n^{tot} \quad (3.1)$$

donde \hat{H}_{mol} es el Hamiltoniano molecular, Ψ_n^{tot} es la función de onda total del sistema para el estado n y E_n^{tot} es la energía de dicho estado. El Hamiltoniano molecular está dado por [29]:

$$\hat{H}_{mol} = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \hat{\nabla}_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.2)$$

donde M_α es la masa del núcleo del átomo α y Z_α el número atómico correspondiente, los subíndices en los operadores $\hat{\nabla}_\alpha^2$ y $\hat{\nabla}_i^2$ indican que las derivadas son respecto a las coordenadas del núcleo α y a las del i -ésimo electrón respectivamente. El primer término de la ecuación (3.2) es el operador de energía cinética nuclear \hat{T}_N ; el segundo es el operador de energía cinética electrónica \hat{T}_e ; el tercero es el operador de atracción de Coulomb entre núcleos y electrones \hat{V}_{eN} ; el cuarto representa la repulsión electrón-electrón \hat{V}_{ee} y el quinto representa la repulsión núcleo-núcleo \hat{V}_{NN} . Podemos escribir el Hamiltoniano de una forma más compacta:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) \quad (3.3)$$

donde \mathbf{R} son el conjunto de coordenadas nucleares y \mathbf{r} las coordenadas electrónicas, el término \hat{V}_{eN} nos impide separar \hat{H}_{mol} en sus partes electrónicas y nucleares i.e. como dos Hamiltonianos aditivos, lo que nos permitiría escribir la función de onda molecular como un producto de términos electrónicos y nucleares, $\Psi_n^{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_n(\mathbf{r})\Psi_n^{nuc}(\mathbf{R})$. Para esto introducimos la aproximación de Born-Oppenheimer la cual nos permite concluir que esta separación es *aproximadamente correcta*. Dado que los núcleos son mucho más pesados (ca. 10^4 veces) que los electrones, éstos se mueven mucho más lento, es decir las derivadas respecto a las coordenadas nucleares de la función de onda electrónica son despreciables, lo que permite que los núcleos están casi fijos respecto al movimiento de los electrones. Así podemos, en

una buena aproximación, considerar a los electrones del sistema molecular como un sistema de electrones en un campo de Coulomb producido por los núcleos fijos, esto implica que podemos considerar V_{NN} constante. El término V_{eN} es grande y no puede ser despreciado; sin embargo podemos hacer la dependencia en \mathbf{R} paramétrica y escribir la función de onda total como $\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_n^{nuc}(\mathbf{R})$. Podemos fijar \mathbf{R} , la configuración nuclear espacial, en algún punto \mathbf{R}_0 y resolver para la función de onda electrónica $\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$.

Entonces para una configuración nuclear fija tenemos:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \quad (3.4)$$

esto nos lleva a un Hamiltoniano de la forma:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H} + V_{NN} \quad (3.5)$$

Nótese que H describe el movimiento de los N electrones en el campo de M núcleos fijos y por eso se le llama Hamiltoniano electrónico. Los movimientos electrónico y nuclear se desacoplan.

Si sustituimos en la ecuación (3.1), obtenemos:

$$(\hat{H} + V_{NN})\Psi_n^{tot} = E_n^{tot}\Psi_n^{tot} \quad (3.6)$$

Sabemos que la constante V_{NN} no cambia las eigenfunciones del Hamiltoniano mo-

lecular y los eigenvalores solo aumentan por dicha constante, i.e. las eigenfunciones del Hamiltoniano son invariantes ante la adición de una constante, por lo que es suficiente resolver la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.7)$$

donde $E_n(R)$ es la energía electrónica asociada a cada estado n a la cual debe sumarse posteriormente la constante V_{NN} para obtener la energía molecular total E_n^{tot} dentro de la aproximación BO. Esta ecuación se vuelve nuestro principal interés. La función de onda electrónica Ψ_n depende explícitamente de las coordenadas electrónicas pero paramétricamente de las coordenadas nucleares y la energía electrónica solo depende paramétricamente de las últimas. Para un arreglo diferente de núcleos, obtenemos una función de onda electrónica diferente y una energía electrónica diferente. Conforme la posición de los núcleos es variada, $E_n(\mathbf{R})$ genera una hiper-superficie de energía potencial para cada estado electrónico n . $E_n(\mathbf{R})$ constituye la energía potencial para las ecuaciones de Schrödinger rotacionales y vibracionales que describen el movimiento de los núcleos.

La energía total en la aproximación de Born-Oppenheimer es:

$$E_n^{tot} = E_n + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.8)$$

La energía electrónica está dada por

$$E_n = E_n^{tot} - V_{NN} \quad (3.9)$$

La ecuación (3.7) constituye el *problema electrónico* y las próximas secciones de este capítulo se enfocan en resolver aproximadamente dicha ecuación utilizando diferentes métodos.

3.2. Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock usa el principio variacional para determinar la función de onda electrónica que minimice la energía. La función de onda electrónica tiene que ser antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas de cualquier par de electrones, ya que éstos son Fermiones con spin 1/2 y obedecen el principio de exclusión de Pauli. El *ansatz* del método de Hartree-Fock es suponer que la función de onda multielectrónica para el estado base es el determinante de Slater:

$$\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

por las propiedades de los determinantes obtenemos el principio de exclusión de Pauli y se satisface inmediatamente la propiedad de antisimetría para sistemas fermiónicos. Las funciones de onda monoeléctricas $\chi_i(\mathbf{x})$, los *spin-orbitales*, son expresados como el producto de una parte espacial tridimensional $\psi(\mathbf{r})$ (orbital espacial) y una parte de spin $\alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$, esto describe completamente el estado del electrón.

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.11)$$

Es conveniente introducir una notación para el determinante de Slater normalizado, la cual incluye el factor de normalización y solo muestra los términos de la diagonal del determinante:

$$\Phi_0 = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \quad (3.12)$$

Cualquier función de onda, antisimétrica y que satisfaga las condiciones de frontera apropiadas, usada para aproximar la función de onda exacta del estado base tendrá una energía mayor o igual a la energía exacta del sistema para dicho estado:

$$E_0^{HF} \geq E_0 \quad (3.13)$$

obteniéndose la igualdad solo cuando la función de onda de prueba es la exacta. La energía del sistema asociada al estado base es el valor de expectación del

Hamiltoniano electrónico:

$$E_0^{HF} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (3.14)$$

Utilizando la condición de normalización $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$

Esta es la llamada energía del determinante de Slater o energía Hartree-Fock.

3.2.1. Energía del determinante de Slater

Para calcular la energía del determinante de Slater, es conveniente escribirlo como el *operador de antisimetrización* \hat{A} , actuando sobre el producto de los términos de la diagonal del determinante (producto de Hartree).

$$\Phi_0 = \hat{A}[\chi_1 \chi_2 \chi_3 \cdots \chi_N] = \hat{A}\Pi \quad (3.15)$$

El operador de antisimetrización está dado por:

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\hat{\mathbb{I}} - \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} - \cdots \right] \quad (3.16)$$

$\hat{\mathbb{I}}$ es el operador identidad, P_{ij} genera todas las posibles permutaciones de las coordenadas de cualesquiera dos electrones, mientras que P_{ijk} genera todas las posibles permutaciones de las coordenadas de cualesquiera tres electrones, etc. El operador de antisimetrización satisface las siguientes relaciones [30]:

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0 \quad (3.17)$$

$$\hat{A}\hat{A} = \sqrt{N!}\hat{A} \quad (3.18)$$

Analicemos ahora el Hamiltoniano. La atracción núcleo-electrón es una suma, cada uno de cuyos términos depende de las coordenadas de un solo electrón, lo mismo sucede con el operador de energía cinética electrónica. La repulsión electrón-electrón depende de las coordenadas de dos electrones.

Los operadores pueden ser agrupados en función del número de coordenadas electrónicas

$$\hat{h}(\mathbf{x}_i) \equiv \hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (3.19)$$

$$\hat{g}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \equiv \hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.20)$$

El hamiltoniano toma la forma:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} \quad (3.21)$$

El operador monoeléctrico \hat{h}_i describe el movimiento del i-ésimo electrón en el campo de los núcleos mientras que el operador bielectrónico \hat{g}_{ij} representa la repulsión entre electrones.

Usando las propiedades del operador de antisimetrización y la ecuación (3.16) po-

demostramos escribir la energía del determinante de Slater como:

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle &= \langle \hat{A}\Pi | \hat{H} | \hat{A}\Pi \rangle \\
 &= \langle \Pi | \hat{H} | \hat{A}\hat{A}\Pi \rangle \\
 &= \sqrt{N!} \langle \Pi | \hat{H} | \hat{A}\Pi \rangle \\
 &= \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \langle \Pi | \hat{H} | \hat{P}\Pi \rangle
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Usando la ecuación (3.21) obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle &= \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \langle \Pi | \left[\sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} \right] | \hat{P}\Pi \rangle \\
 &= \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \left[\sum_{i=1}^N \langle \Pi | \hat{h}_i | \hat{P}\Pi \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \langle \Pi | \hat{g}_{ij} | \hat{P}\Pi \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

Para el operador monoeléctrico, solo el operador identidad tiene una contribución no nula. Para la coordenada 1 y dado que todos los orbitales moleculares χ_i están normalizados, obtenemos el elemento de matriz:

$$\begin{aligned}
 \langle \Pi | \hat{h}_1 | \Pi \rangle &= \langle \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N | \hat{h}_1 | \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N \rangle \\
 &= \langle \chi_1 | \hat{h}_1 | \chi_1 \rangle \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle \cdots \langle \chi_N | \chi_N \rangle \\
 &= \langle \chi_1 | \hat{h}_1 | \chi_1 \rangle = h_1
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Para ilustrar que todos los elementos de matriz para el operador monoeléctrico

que incluyen el operador de permutación son nulos, consideremos como ejemplo la permutación de las coordenadas electrónicas 1 y 2:

$$\begin{aligned}
 \langle \Pi | \hat{h}_1 | \hat{P}_{12} \Pi \rangle &= \langle \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N | \hat{h}_1 | \chi_2 \chi_1 \cdots \chi_N \rangle \\
 &= \langle \chi_1 | \hat{h}_1 | \chi_2 \rangle \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle \cdots \langle \chi_N | \chi_N \rangle = 0
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Analicemos ahora los elementos de matriz para el operador bielectrónico. Las únicas contribuciones no nulas están dadas por las partes del operador identidad y \hat{P}_{ij} . Una permutación de tres electrones dará una integral de traslape entre dos orbitales moleculares diferentes, la cual es cero, e.g la permutación de las coordenadas electrónicas 1, 2 y 3:

$$\begin{aligned}
 \langle \Pi | \hat{g}_{12} | \hat{P}_{123} \Pi \rangle &= \langle \chi_1 \chi_2 \chi_3 \cdots \chi_N | \hat{g}_{12} | \chi_2 \chi_3 \chi_1 \cdots \chi_N \rangle \\
 &= \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{g}_{12} | \chi_2 \chi_3 \rangle \langle \chi_3 | \chi_1 \rangle \cdots \langle \chi_N | \chi_N \rangle = 0
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

El término que surge del operador identidad (i.e. del primer término de la suma de la ecuación (3.22)) es:

$$\begin{aligned}
 \langle \Pi | \hat{g}_{12} | \Pi \rangle &= \langle \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N | \hat{g}_{12} | \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N \rangle \\
 &= \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{g}_{12} | \chi_1 \chi_2 \rangle \langle \chi_3 | \chi_3 \rangle \cdots \langle \chi_N | \chi_N \rangle \\
 &= \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{g}_{12} | \chi_1 \chi_2 \rangle \equiv J_{12}
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

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

El termino que surge del operador \hat{P}_{12} es:

$$\begin{aligned}
 \langle \Pi | \hat{g}_{12} | \hat{P}_{12} \Pi \rangle &= \langle \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N | \hat{g}_{12} | \chi_2 \chi_1 \cdots \chi_N \rangle \\
 &= \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{g}_{12} | \chi_2 \chi_1 \rangle \langle \chi_3 | \chi_3 \rangle \cdots \langle \chi_N | \chi_N \rangle \\
 &= \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{g}_{12} | \chi_2 \chi_1 \rangle \equiv K_{12}
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Al elemento de matriz K_{12} se le conoce como *integral de intercambio* y no tiene analogía clásica. Entonces la energía puede ser escrita como:

$$E_0^{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N [\langle \chi_i \chi_j | \hat{g}_{12} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \hat{g}_{12} | \chi_j \chi_i \rangle] \tag{3.29}$$

$$\begin{aligned}
 E_0^{HF} &= \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \\
 &= \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Definimos el operador de Coulomb ($\hat{\mathcal{J}}$) y el operador de intercambio ($\hat{\mathcal{K}}$):

$$\hat{\mathcal{J}} | \chi_j(2) \rangle = \langle \chi_i(1) | \hat{g}_{12} | \chi_i(1) \rangle | \chi_j(2) \rangle \tag{3.31}$$

$$\hat{\mathcal{K}}_i | \chi_j(2) \rangle = \langle \chi_i(1) | \hat{g}_{12} | \chi_j(1) \rangle | \chi_i(2) \rangle \tag{3.32}$$

Para propósitos de obtener la variación de la energía, es conveniente expresarla en términos de los operadores $\hat{\mathcal{J}}$ y $\hat{\mathcal{K}}$:

$$E_0^{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\langle \chi_j | \hat{\mathcal{J}}_i | \chi_j \rangle - \langle \chi_j | \hat{\mathcal{K}}_i | \chi_j \rangle \right] \quad (3.33)$$

3.2.2. Ecuaciones de Hartree-Fock

Dado el determinante de Slater $|\Phi_0\rangle$, la energía $E_0^{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ es una funcional de los spin-orbitales $\{\chi_a\}$. Minimizando $E_0^{HF}[\chi_a]$ respecto a los spin-orbitales bajo la restricción de que éstos permanezcan ortogonales, obtenemos un conjunto de ecuaciones que definen a los “mejores” spin-orbitales (en un sentido variacional), i.e. los orbitales moleculares que minimizan la energía; estas ecuaciones son llamadas *ecuaciones de Hartree-Fock*. Esto es un problema de optimización con restricciones, el cual puede ser resuelto usando el método de *multiplicadores de Lagrange*. Las restricciones son de la forma $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$, entonces consideramos la funcional de Lagrange $\mathcal{L}[\chi_a]$ de los spin-orbitales

$$\mathcal{L} = E_0^{HF} - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.34)$$

donde λ_{ij} son los multiplicadores de Lagrange. Dado que \mathcal{L} es real (ya que E_0^{HF} es real) y comparando la ecuación anterior con su complejo conjugado, se obtiene:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ij}^* \quad (3.35)$$

Esto implica que los multiplicadores de Lagrange λ_{ij} son elementos de una matriz Hermitiana.

Minimizar la energía Hartree-Fock E_0^{HF} atada a las restricciones, es equivalente a minimizar la funcional de Lagrange \mathcal{L} . La variación de \mathcal{L} es

$$\delta\mathcal{L} = \delta E_0^{HF} - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle) \quad (3.36)$$

La variación de la energía está dada por

$$\delta E_0^{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \delta\chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{h}_i | \delta\chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \left[\langle \delta\chi_i | \hat{\mathcal{J}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{\mathcal{J}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j | \delta\chi_i \rangle + \langle \delta\chi_j | \hat{\mathcal{J}}_i - \hat{\mathcal{K}}_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_j | \hat{\mathcal{J}}_i - \hat{\mathcal{K}}_i | \delta\chi_j \rangle \right] \quad (3.37)$$

El tercer y quinto término son idénticos, ya que la suma es sobre todo i y j , lo mismo sucede con el cuarto y sexto término. Estos términos se agrupan para cancelar el factor de $1/2$. Definimos el *operador de Fock*:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^N (\hat{\mathcal{J}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j) = \hat{h}_i + \hat{v}_i^{HF} \quad (3.38)$$

El operador de Fock describe la energía cinética de un electrón y la atracción con todos los núcleos (\hat{h}_i), así como la repulsión con los otros $N - 1$ electrones a través de la interacción con un campo efectivo llamado potencial de Hartree-Fock. El Hamiltoniano no es la suma de operadores de Fock ya que, como veremos, la suma

de sus eigenvalores no produce la energía electrónica total.

Escribimos la variación de la energía en términos del operador de Fock:

$$\delta E_0^{HF} = \sum_i^N [\langle \delta \chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{F}_i | \delta \chi_i \rangle] \quad (3.39)$$

La variación de la funcional de Lagrange toma la forma

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{i=1}^N [\langle \delta \chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{F}_i | \delta \chi_i \rangle] - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta \chi_j \rangle) \quad (3.40)$$

Los orbitales buscados son los que cumplen $\delta \mathcal{L} = 0$, usando las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \langle \chi | \delta \chi \rangle &= \langle \delta \chi | \chi \rangle^* , \\ \langle \chi | \hat{F} | \delta \chi \rangle &= \langle \delta \chi | \hat{F} | \chi \rangle^* \end{aligned} \quad (3.41)$$

y recordando que $\lambda_{ij} = \lambda_{ij}^*$ obtenemos:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L} &= \sum_{i=1}^N \langle \delta \chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \delta \chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle^* - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij}^* \langle \delta \chi_j | \chi_i \rangle^* \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \delta \chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + c.c \end{aligned} \quad (3.42)$$

Los últimos dos términos de la primera igualdad son el complejo conjugado de los dos primeros. El sumando *c.c* es la notación corta para los términos complejo conju-

gados en cuestión. Escribiendo explícitamente el operador de Fock y las integrales, la variación $\delta\mathcal{L}$ se puede escribir como:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \int \delta\chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left[\hat{h}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) + \sum_j^N (\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1))\chi_i(\mathbf{x}_1) - \sum_i^N \lambda_{ij}\chi_j(\mathbf{x}_1) \right] d\mathbf{x}_1 \quad (3.43)$$

Para que se cumpla $\delta\mathcal{L} = 0$, los términos dentro de los paréntesis cuadrados deben anularse para todo i . Entonces

$$\left[\hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^N (\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1)) \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^N \lambda_{ij}\chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (3.44)$$

Los términos dentro del paréntesis cuadrados son el operador de Fock $\hat{F}(\mathbf{x}_1)$. El conjunto de ecuaciones para los spin-orbitales (ecuaciones de Hartree-Fock) toma la forma:

$$\hat{F}_i\chi_i = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij}\chi_j \quad (3.45)$$

Estas ecuaciones pueden ser simplificadas por medio de una transformación unitaria que hace la matriz de los multiplicadores de Lagrange diagonal, i.e. $\lambda_{ij} = \delta_{ij}\epsilon_i$. Este conjunto de orbitales moleculares $\{\chi'\}$ son llamados orbitales moleculares *canónicos* y transforman la ecuación anterior en una ecuación de pseudo-eigenvalores

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

Las ecuaciones de Hartree-Fock forman un conjunto de ecuaciones de pseudo-

eigenvalores ya que el operador de Fock depende de sus eigenfunciones, además son ecuaciones integro-diferenciales acopladas no lineales y deben ser resueltas de forma iterativa. Por esto, el método para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock es llamado método de campo auto consistente (SCF abreviación de *self-consistent field*).

Los multiplicadores de Lagrange se interpretan como las energías de los orbitales moleculares i.e. son el valor de expectación del operador de Fock en la base de los orbitales moleculares.

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

Denotando a los orbitales canónicos por χ , la energía total puede ser expresada como:

$$E_0^{HF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\hat{\mathcal{J}}_{ij} - \hat{\mathcal{K}}_{ij}) \quad (3.48)$$

$$\epsilon_i = \langle \chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle = h_i + \sum_{j=1}^N (\hat{\mathcal{J}}_{ij} - \hat{\mathcal{K}}_{ij}) \quad (3.49)$$

La energía total no es la suma de las energías de los orbitales moleculares. Es claro también que la energía total no puede ser exacta, dado que la repulsión de un electrón con los otros N-1 electrones, se considera como una repulsión promedio. Por esta razón el método de HF se considera como una aproximación de campo medio. Esto es debido al ansatz impuesto: Cuando la función de onda tiene la forma de un determinante de Slater dos electrones con el mismo spin no pueden ocupar la

misma región espacial (hoyo de Fermi), esto introduce cierta correlación electrónica, sin embargo se dice que el método HF es un modelo no correlacionado porque no toma en cuenta la repulsión instantánea producida por el término $1/r_{12}$ en el Hamiltoniano. Estamos despreciando la singularidad que surge cuando r_1 tiende a r_2 , ignorando así el hoyo de Coulomb que rodea a cada electrón. En resumen, el movimiento de los electrones con mismo spin está parcialmente correlacionado, mientras que el movimiento de electrones con spin diferente no lo está.

La idea del método de campo autoconsistente es sencilla. Al proponer un ansatz inicial para los spin-orbitales, se puede calcular el campo promedio visto por cada electrón y así resolver la ecuación (3.46) para obtener un nuevo conjunto de spin-orbitales. Usando estos spin-orbitales se puede calcular nuevamente el campo promedio y repetir el procedimiento hasta alcanzar la autoconsistencia, i.e. hasta que el potencial HF no cambie y los spin-orbitales usados para construir el operador de Fock sean iguales a sus eigenfunciones (dentro de ciertos criterios de convergencia SCF).

La solución de las ecuaciones de HF nos lleva a tener un conjunto ortonormal de spin-orbitales de HF $\{\chi_k\}$ con energías orbitales $\{\epsilon_k\}$. Los N spin-orbitales con menor energía son ocupados por los N electrones y con ellos se construye el determinante de Slater para el estado base. Para estos spin-orbitales usamos los índices a,b,... El resto de spin-orbitales (un infinito numerable) con más alta energía no están ocupados en el estado base y son llamados spin-orbitales virtuales, para los cuales utilizamos los índices r,s,... En principio hay un número infinito de

soluciones a las ecuaciones de HF y un número infinito de spin-orbitales virtuales. Sin embargo, como veremos más adelante, en la práctica las ecuaciones de HF se resuelven introduciendo una base de funciones para desarrollar los orbitales espaciales. Si usamos una base de K funciones espaciales, obtenemos $2K$ spin-orbitales. Esto nos lleva a un conjunto de N spin-orbitales ocupados y un conjunto complementario de $2K - N$ spin-orbitales virtuales.

3.2.3. Spin-orbitales restringidos y no restringidos

Hasta ahora hemos discutido las ecuaciones de Hartree-Fock en términos de un conjunto general de spin-orbitales $\{\chi_a\}$. Debemos ahora, considerando el sistema atómico o molecular que deseamos describir, ser un poco más específicos con la forma en que los spin-orbitales se determinan. A continuación se describen dos tipos de spin-orbitales: spin-orbitales restringidos y spin-orbitales no restringidos.

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

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(s) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(s) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K \quad (3.50)$$

donde α y β representan la parte de spin. La variable \mathbf{x} involucra a la parte espacial y a la de spin. A estos spin-orbitales se les conoce como spin-orbitales *restringidos*, y los determinantes formados con ellos son determinantes restringidos. En estos

determinantes un orbital espacial dado ψ_i puede estar ocupado por un electrón (spin arriba o spin abajo) o por dos electrones apareados (uno con spin arriba y otro con spin abajo). Es conveniente clasificar los determinantes restringidos en función del número de orbitales espaciales que están ocupados por un solo electrón. Un determinante en el cual cada orbital espacial está doblemente ocupado es llamado determinante de *capa cerrada*. Una *capa abierta* es un orbital espacial que contiene solo un electrón.

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

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

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

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

tal que los dos conjuntos no son ortogonales entre sí:

$$\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle = S^{\alpha\beta} \quad (3.53)$$

donde $S^{\alpha\beta}$ es la matriz de traslape, podemos formar $2K$ spin-orbitales *no restringi-*

dos como:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K \quad (3.54)$$

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

3.2.4. Hartree-Fock restringido para capa cerrada

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

El conjunto de spin-orbitales restringidos tiene la forma:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.55)$$

y el determinante restringido para el estado base es:

$$\Phi_0 = |\chi_1\chi_1 \cdots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \cdots \psi_n\bar{\psi}_n \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle \quad (3.56)$$

Queremos ahora transformar la ecuación general de Hartree-Fock en términos de los spin-orbitales a una ecuación en términos de los orbitales espaciales donde cada uno de ellos está doblemente ocupado. Para hacer esto debemos integrar la parte de spin. Aplicando esto a la ecuación de Hartree-Fock

$$\hat{F}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (3.57)$$

El spin-orbital $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ tendrá parte de spin α o β , supongamos α . Resultados idénticos se obtienen si suponemos que la parte de spin es β ,

$$\hat{F}(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad (3.58)$$

donde ϵ_j (la energía del orbital espacial ψ_j) es igual a ϵ_i (la energía del spin-orbital χ_i). Multiplicando por la izquierda con $\alpha^*(\omega_1)$ e integrando sobre el spin

$$\left[\int \alpha^*(\omega_1)\hat{F}(\mathbf{x}_1)\alpha(\omega_1) d\omega_1 \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1) \quad (3.59)$$

Para evaluar la integral del lado izquierdo de la ecuación anterior, podemos escribir el operador de Fock como:

$$\hat{F}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_c^N \int \chi_c^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}(1 - \hat{P}_{12})\chi_c(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2 \quad (3.60)$$

Así la ecuación (3.59) toma la forma:

$$\begin{aligned}
\left[\int \alpha^*(\omega_1) \hat{F}(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) &= \left[\int \alpha^*(\omega_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
&+ \left[\sum_c^N \int \int \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{P}_{12}) \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) d\mathbf{x}_2 d\omega_1 \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
&= \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)
\end{aligned} \tag{3.61}$$

sea $\hat{F}(\mathbf{r}_1)$ el operador de Fock de capa cerrada,

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \int \alpha^*(\omega_1) \hat{F}(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \tag{3.62}$$

haciendo la integral sobre ds_1 en el primer término del lado derecho de la ecuación (3.61) y usando el operador de permutación \hat{P}_{12} obtenemos:

$$\begin{aligned}
\hat{F}(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) &= \hat{h}(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_c^N \int \int \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{x}_2 d\omega_1 \\
&\quad - \sum_c^N \int \int \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{x}_2 d\omega_1 \\
&= \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)
\end{aligned} \tag{3.63}$$

Para capa cerrada, la suma sobre los N spin-orbitales ocupados se puede separar en dos sumas, una para los orbitales espaciales con spin α y la otra para los

orbitales espaciales con spin β ,

$$\sum_c^N \rightarrow \sum_c^{N/2} + \sum_{\bar{c}}^{N/2} \quad (3.64)$$

Usando este hecho en la ecuación (3.63), integrando sobre el spin y simplificando, obtenemos.

$$\begin{aligned} \hat{F}(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= \hat{h}(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) + \left[2 \sum_c^{N/2} \int \psi_c^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \\ &\quad - \left[\sum_c^{N/2} \int \psi_c^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_c(\mathbf{r}_1) \\ &= \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (3.65)$$

El operador de Fock para capa cerrada tiene la forma:

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}_2) (2 - \hat{P}_{12}) r_{12}^{-1} \psi_a(\mathbf{r}_2) \quad (3.66)$$

o, equivalentemente,

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} 2\hat{J}_a(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_a(\mathbf{r}_1) \quad (3.67)$$

donde los operadores de Coulomb y de intercambio para capa cerrada están defini-

dos por:

$$\hat{J}_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1) = \left[\int \psi_a^*(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_b(\mathbf{r}_1) \quad (3.68)$$

$$\hat{K}_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1) = \left[\int \psi_a^*(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_b(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_a(\mathbf{r}_1) \quad (3.69)$$

Nótese que \hat{K} es un operador no local ya que depende del valor de ψ_b en todo el espacio.

3.2.5. Introducción de una base: Ecuaciones de Roothaan

En 1951 Roothaan desarrolló un método para resolver las ecuaciones de HF para capa cerrada[31]. Usando una base conocida de funciones demostró que las ecuaciones integro-diferenciales pueden ser transformadas en un conjunto de ecuaciones algebraicas y así resolverlas por métodos matriciales. Introducimos un conjunto de K funciones base conocidas $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) \mid \mu = 1, 2, \dots, k\}$ y desarrollamos los orbitales moleculares como una combinación lineal de los orbitales atómicos

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_\nu \quad (3.70)$$

Al sustituir este desarrollo en las ecuaciones de Hartree-Fock, multiplicando con ϕ_μ^* por la izquierda e integrando, transformamos la ecuación integro-diferencial en una

ecuación matricial:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.71)$$

Definimos ahora dos matrices:

La *matriz de traslape* S tiene elementos

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.72)$$

La *matriz de Fock* F tiene elementos

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.73)$$

Con estas definiciones las ecuaciones de HF toman la forma

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (3.74)$$

estas son las *ecuaciones de Roothaan* y pueden ser escritas de forma más compacta como la ecuación matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (3.75)$$

donde C es una matriz cuadrada de tamaño $K \times K$ de los coeficientes $C_{\mu i}$

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1k} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (3.76)$$

y ϵ es una matriz diagonal de las energías ϵ_i

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_K \end{pmatrix} \quad (3.77)$$

Las columnas de C describen los orbitales moleculares. Los coeficientes que describen ψ_1 son los de la primera columna de C , aquellos que describen ψ_2 son los de la segunda columna, etc.

En este punto determinar los orbitales moleculares $\{\psi_i\}$ y las energías orbitales $\{\epsilon_i\}$ es equivalente a resolver la ecuación matricial $FC = SC\epsilon$. Para continuar, necesitamos una expresión explícita para la matriz de Fock. Es conveniente introducir también la *matriz densidad*. Estos conceptos serán tratados en las próximas dos secciones

3.2.6. La densidad de carga

Si tenemos un electrón descrito por la función de onda espacial ψ_a . La densidad de probabilidad (densidad de carga) es $|\psi_a|^2$. Para un sistema de capa cerrada descrito por una función de onda de un solo determinante de Slater con cada orbital molecular ψ_a ocupado, la densidad de carga total es

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \quad (3.78)$$

tal que $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de probabilidad electrónica total. La integral de esta densidad de probabilidad sobre todo el espacio es el número total de electrones

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \sum_a^{N/2} \int |\psi_a(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad (3.79)$$

Esto es que para un determinante de Slater(ansatz HF), la densidad de carga total es la suma de las densidades para cada electrón.

Sustituyendo el desarrollo de orbitales moleculares (3.70) en la ecuación (3.78) para

la densidad de carga

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^* \psi_a \\
 &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_\nu^{N/2} C_{\nu a}^* \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(\mathbf{r}) \\
 &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \\
 &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \tag{3.80}
 \end{aligned}$$

donde hemos definido la *matriz densidad*

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \tag{3.81}$$

De la ecuación (3.80) notemos que, dado un conjunto de funciones base conocidas $\{\psi_\mu\}$, la matriz densidad \mathbf{P} especifica completamente la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$.

Asimismo la matriz densidad está relacionada con los coeficientes del desarrollo \mathbf{C} mediante la ecuación (3.81). Podemos caracterizar los resultados de los cálculos del método HF para capa cerrada por los elementos de matriz $C_{\mu i}$ o $P_{\mu\nu}$.

Sustituyendo el desarrollo de orbitales moleculares (3.70) en la expresión (3.62) para el operador de Fock para capa cerrada, simplificando y usando la definición de la matriz densidad obtenemos

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\int \phi_\sigma^*(\mathbf{r}_2) (2 - \hat{P}_{12}) r_{12}^{-1} \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \right] \tag{3.82}$$

Este resultado expresa el operador de Fock para capa cerrada en términos de la matriz densidad.

3.2.7. Expresión para la matriz de Fock

La matriz de Fock F es la representación del operador de Fock en la base $\{\psi_\mu\}$,

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\
 &= \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \sum_a^{N/2} \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) [2\hat{J}_a(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_a] \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\
 &= H_{\mu\nu} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \tag{3.83}
 \end{aligned}$$

Las integrales bielectrónicas del segundo sumando de la ecuación anterior se escriben con la siguiente notación

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{3.84}$$

Por otro lado hemos definido la parte monoeléctrica del Hamiltoniano como $H_{\mu\nu}$, cuyos elementos son las integrales monoeléctricas

$$H_{\mu\nu} = \int \psi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \psi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \tag{3.85}$$

estas integrales involucran al operador $\hat{h}(\mathbf{r}_1)$, el cual describe la energía cinética y atracción nuclear de un electrón, i.e.

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (3.86)$$

El cálculo de los elementos de la matriz del Hamiltoniano monoelectrónico, involucra el cálculo de las integrales del término de energía cinética

$$T_{\mu\nu} = \int \psi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right] \psi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.87)$$

y las integrales del término de atracción nuclear

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int \psi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right] \psi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.88)$$

así

$$H_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nuc} \quad (3.89)$$

Dado un conjunto de funciones base $\{\psi_\mu\}$ las integrales de \mathbf{T} y \mathbf{V}^{nuc} deben ser evaluadas y esto forma la matriz del Hamiltoniano monoelectrónico, esta matriz, a diferencia de la matriz de Fock, solo es evaluada una vez ya que permanece constante durante todo el proceso iterativo.

Ahora si en la ecuación (3.83) sustituimos el desarrollo de los orbitales moleculares

(3.70) y usamos la definición de matriz densidad

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
 &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
 &= H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}
 \end{aligned} \tag{3.90}$$

donde $G_{\mu\nu}$ es la parte bielectrónica de la matriz de Fock. Este es la forma final de la matriz de Fock. Contiene la parte monoeléctrica \mathbf{H} la cual es fija, y la parte bielectrónica \mathbf{G} la cual depende de la matriz densidad \mathbf{P} y de las integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.

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

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{P}) = \mathbf{F}(\mathbf{C}) \tag{3.91}$$

las ecuaciones de Roothaan son no lineales,

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon \tag{3.92}$$

y deberán ser resueltas de manera iterativa. Si la matriz de traslape \mathbf{S} fuese unitaria

(si tuviésemos una base ortonormal), entonces tendríamos

$$\mathbf{FC} = \mathbf{C}\epsilon \quad (3.93)$$

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

3.2.8. Ortogonalización de la base

Para un conjunto de funciones $\{\phi_\mu\}$ no ortogonales,

$$\int \phi_\mu^*(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} = S_{\mu\nu} \quad (3.94)$$

podemos encontrar una matriz de transformación \mathbf{X} , tal que el conjunto de las funciones transformadas $\{\phi'_\mu\}$

$$\phi'_\nu = \sum_\mu X_{\nu\mu}\phi_{\mu} \quad (3.95)$$

forme un conjunto ortonormal

$$\int \phi'_\mu^*(\mathbf{r})\phi'_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{\mu\nu} \quad (3.96)$$

Para obtener las propiedades de la matriz \mathbf{X} sustituimos la transformación (3.95) en (3.96)

$$\int \phi_{\mu}^{\prime*}(\mathbf{r})\phi_{\nu}^{\prime}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} X_{\lambda\mu}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (3.97)$$

Esta ecuación se puede escribir en forma matricial

$$\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (3.98)$$

y define la relación que debe cumplir la matriz \mathbf{X} para que los orbitales transformados formen un conjunto ortonormal. La matriz \mathbf{X} debe ser no singular, i.e. debe tener inversa. Por otro lado, dado que la matriz de traslape es Hermitiana, puede ser diagonalizada por una matriz unitaria \mathbf{U} ,

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{U} = \mathbf{s} \quad (3.99)$$

donde \mathbf{s} es la matriz diagonal de los eigenvalores de \mathbf{S} .

Hay dos métodos de ortogonalización de una base que comúnmente son usados. El primero es llamado *ortogonalización simétrica* y usa la inversa de la raíz cuadrada de \mathbf{S} para \mathbf{X}

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} \quad (3.100)$$

El segundo es llamado *ortogonalización canónica* y utiliza la matriz de transforma-

ción

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{s}^{-1/2} \quad (3.101)$$

Una forma de resolver las ecuaciones de HF es ortogonalizar las funciones base $\{\phi_\mu\}$ para obtener las funciones base transformadas $\{\phi'_\mu\}$ y trabajar con esta base ortonormal. Esto eliminaría la matriz de traslape de las ecuaciones de Roothaan y podrían ser resueltas diagonalizando la matriz de Fock. Sin embargo, tendríamos que calcular todas las integrales bielectrónicas usando los nuevos orbitales o transformar las viejas integrales. En la práctica este proceso consume mucho tiempo y podemos implementar una forma más eficiente de resolver el problema.

Consideremos una nueva matriz de coeficientes \mathbf{C}' tal que

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}' \quad (3.102)$$

Sustituyendo esta expresión en las ecuaciones de Roothaan y multiplicando por la izquierda con \mathbf{X}^\dagger obtenemos

$$(\mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X})\mathbf{C}' = (\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X})\mathbf{C}'\epsilon \quad (3.103)$$

Si definimos una nueva matriz \mathbf{F}' como

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X} \quad (3.104)$$

y usando (3.98), entonces

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\epsilon \quad (3.105)$$

Estas son las ecuaciones de Roothaan transformadas, la cuales pueden ser resueltas diagonalizando la matriz de Fock transformada \mathbf{F}' .

3.2.9. El procedimiento SCF

Es posible resolver las ecuaciones del método de Roothaan mediante el siguiente proceso autoconsistente (SCF).

1. Se definen los parámetros que especifican el sistema molecular (el conjunto de coordenadas nucleares, números atómicos y número de electrones) y la base atómica $\{\psi_\mu\}$.
2. Se calculan todas las integrales moleculares requeridas, $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$ y $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.
3. Diagonalizar la matriz de traslape S y obtener una matriz de transformación X mediante ortogonalización simétrica u ortogonalización canónica.
4. Obtener un ansatz para la matriz densidad P.
5. Calcular la matriz G de la ecuación (3.90) a partir de la matriz densidad P y de las integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.
6. Sumar G al Hamiltoniano monoeléctrico para obtener la matriz de Fock $\mathbf{F} = \mathbf{H} + \mathbf{G}$.

7. Calcular la matriz de Fock transformada $F' = X^\dagger F X$.
8. Diagonalizar F' para obtener C' y ϵ .
9. Calcular $C = X C'$
10. Construir una matriz densidad nueva P usando C , mediante la ecuación (3.81).
11. Determinar si el proceso ha convergido, i.e., determinar si la nueva matriz densidad del paso (10) es igual a la matriz densidad previa, dentro de cierto criterio especificado. Si el procedimiento no ha convergido, regresar al paso (5) con la nueva matriz densidad.
12. Si el procedimiento ha convergido, entonces usar la solución, representada por C , P , F , etc., para calcular las cantidades de interés.

3.2.10. Funciones base

En principio muchos tipos de funciones base podrían ser usadas para desarrollar los orbitales moleculares, ya que podemos desarrollar cualquier función, continua y derivable, desconocida en cualquier base completa. Sin embargo, una base completa significa que debemos usar un número infinito de funciones base, lo cual es imposible en la práctica. La precisión y el tiempo computacional en los cálculos del método de Roothan dependen de la elección de las funciones base $\{\phi_\mu\}$. Cada orbital atómico puede ser representado por orbitales tipo Slater centrados en los núcleos

del sistema porque éstos son los orbitales que mejor reproducen las soluciones de las ecuaciones HF para átomos aislados.

Los orbitales tipo Slater (STO) se escriben

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad (3.106)$$

donde N es una constante de normalización, a, b y c controlan el momento angular de manera que $L = a+b+c$; ζ controla la extensión espacial del orbital. En un cálculo SCF se necesita calcular del orden de $K^4/8$ integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$. Estas integrales son de la forma

$$(\mu_A\nu_B|\lambda_C\sigma_D) = \int \phi_{\mu}^{A*}(\mathbf{r}_1)\phi_{\nu}^B(\mathbf{r}_1)r_{12}^{-1}\phi_{\lambda}^{C*}(\mathbf{r}_2)\phi_{\sigma}^D(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.107)$$

donde ϕ_{μ}^A es la función base centrada en el átomo A. La integral involucra 4 diferentes centros: $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{R}_C$ Y \mathbf{R}_D . Evaluar analíticamente estas integrales es imposible y hacerlo de forma numérica es complicado y requiere de mucho tiempo computacional cuando se usan orbitales tipo Slater. Las funciones base tipo Gaussianas son las más usadas en estos cálculos ya que tienen una propiedad general: el producto de dos gaussianas centradas en dos puntos resulta ser una nueva Gaussianas centrada en otro punto localizado entre los dos centros originales; esto simplifica considerablemente los cálculos permitiendo la evaluación de las integrales bielectrónicas de manera exacta y relativamente sencilla [32]. Los orbitales tipo

Gaussiano (GTO) tienen la forma

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (3.108)$$

donde N es una constante de normalización, a, b y c controlan el momento angular de manera que $L = a+b+c$ y ζ controla la extensión espacial del orbital. Para ilustrar la propiedad del producto de Gaussianas consideremos la función Gaussiana $1s$ normalizada

$$\phi_{1s}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} \quad (3.109)$$

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

$$\begin{aligned} \phi_{1s}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A)\phi_{1s}^{GTO}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp\left[-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2\right] \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/4} \exp\left[-\beta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|^2\right] \\ &= A \exp\left[-(\alpha + \beta)|\mathbf{r} - \mathbf{R}_P|^2\right] \end{aligned} \quad (3.110)$$

donde la constante A es

$$A = \left(\frac{2\alpha\beta}{(\alpha + \beta)\pi}\right)^{3/4} \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta}|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2\right] \quad (3.111)$$

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

$$\mathbf{R}_P = \frac{\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B}{\alpha + \beta} \quad (3.112)$$

Las mayores diferencias entre los STO y GTO ocurren en $r = 0$ y para r muy grande.

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

$$\phi_{\mu}^{CGF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GTO}(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (3.113)$$

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

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

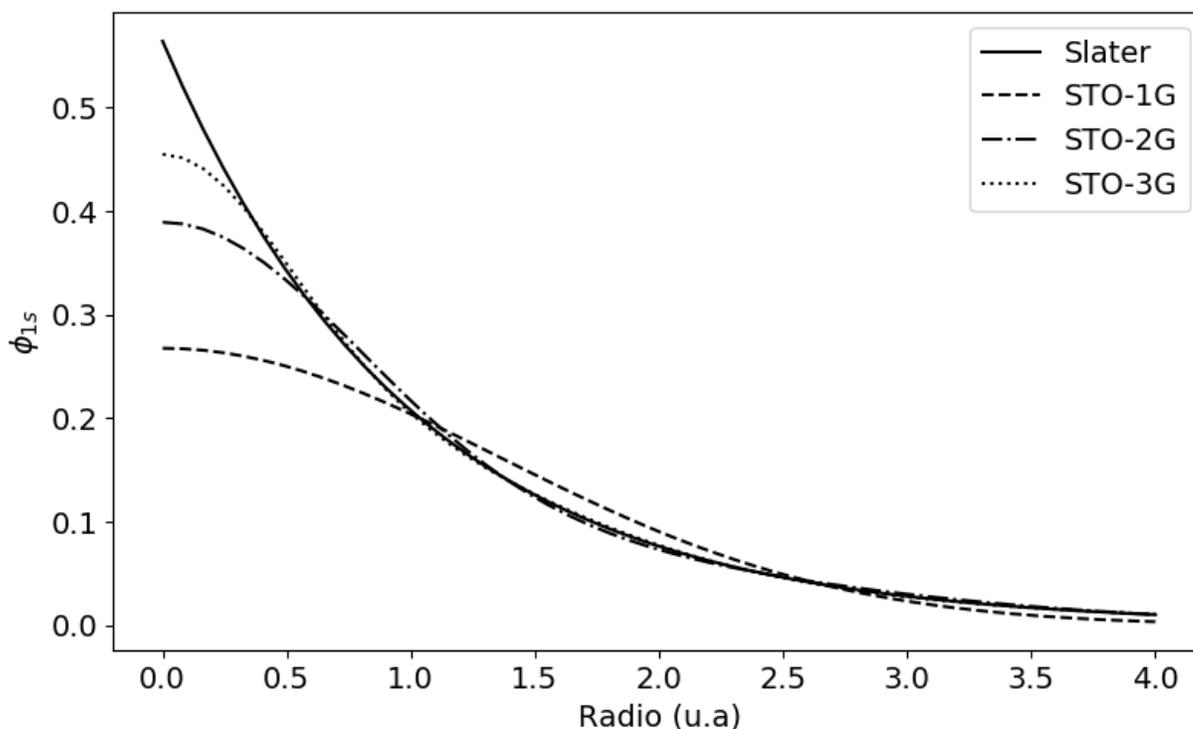


Figura 3.1: Comparación de la calidad del ajuste por mínimos cuadrados de una función Slater 1s obtenido con STO-1G, STO-2G y STO-3G.

3.3. Métodos de correlación electrónica

En nuestra descripción no relativista, los electrones de un átomo o molécula interactúan instantáneamente debido a la repulsión de Coulomb y están sujetos al principio de exclusión de Pauli. El método HF no incluye parte de la correlación electrónica ya que desprecia la repulsión instantánea entre electrones, esto surge del tratamiento aproximado de la repulsión de Coulomb. Sin embargo, HF considera explícitamente la correlación debido al principio de exclusión de Pauli al considerar

la función de onda como un determinante de Slater.

Para una descripción más precisa de la estructura electrónica debemos incluir la correlación instantánea entre electrones. La diferencia entre la energía exacta E_n de la ecuación no relativista de Schrödinger y la energía en el límite Hartree-Fock E_0^{HF} es llamada energía de correlación[33]

$$E_{corr} = E_n - E_0^{HF} \quad (3.114)$$

ya que el movimiento de electrones con spin opuesto no está correlacionado dentro de la aproximación HF. Es importante hacer énfasis en que, en la práctica siempre utilizamos bases finitas, por lo tanto se obtiene una energía de correlación diferente para cada tipo de base. El objetivo de los métodos de correlación electrónica es recuperar parte de la energía que no se toma en cuenta en la aproximación HF. De hecho, un indicador común de la precisión de un método es, en general, el porcentaje de la energía de correlación que es capaz de recuperar.

3.3.1. Tipos de correlación electrónica

En química cuántica es común distinguir entre correlación *dinámica* y *estática* (o no-dinámica), sin embargo la diferencia entre estas no siempre es clara [34, 35].

- **Correlación estática**

Surge cuando consideramos una función de onda que incluye excitaciones

a orbitales virtuales de valencia. Generalmente debe ser incluida en la función de onda de referencia en casos donde se tenga degeneración o cuasidegeneración de los primeros orbitales virtuales con los ocupados más altos en energía. La inclusión de la correlación estática resulta crucial en el estudio de ruptura o formación de enlaces químicos.

- **Correlación dinámica**

Surge cuando incluimos excitaciones de electrones en orbitales ocupados hacia orbitales virtuales no de valencia.

3.3.2. Funciones de estado configuracionales

Para un determinante de Slater de N electrones, la minimización de la energía lleva a las ecuaciones de Hartree-Fock $\hat{F}_a |\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle$ para los N spin-orbitales ocupados. El operador de Fock tiene una dependencia funcional en los spin-orbitales ocupados, pero una vez que estos son conocidos el operador de Fock se vuelve un operador Hermitiano bien definido, el cual tendrá un número infinito de eigenfunciones, i.e.,

$$\hat{F}_j |\chi_j\rangle = \epsilon_j |\chi_j\rangle \quad j = 1, 2, \dots, \infty \quad (3.115)$$

cada una de las soluciones $|\chi_j\rangle$ de la ecuación anterior tiene una energía spin-orbital (su eigenvalor) ϵ_j . En principio hay un número infinito de soluciones a las ecuaciones de HF y un número infinito de spin-orbitales virtuales. Como vimos, en la práctica las ecuaciones de HF se resuelven introduciendo una base finita. Si usa-

mos una base de K funciones espaciales, obtenemos $2K$ spin-orbitales. Esto nos lleva a un conjunto de N spin-orbitales ocupados y un conjunto complementario de $2K - N$ spin-orbitales virtuales. Para construir el determinante de Slater usado en la aproximación HF se usan los spin-orbitales ocupados. Hay $2K - N$ spin-orbitales que no se usan en la aproximación HF. El determinante para el estado base es solo uno de los tantos que pueden ser formados de los $2K$ spin-orbitales. Se pueden formar $\binom{2K}{N}$ determinantes con los spin-orbitales. Una forma conveniente de describir los otros spin-orbitales es considerar el determinante para el estado base como una referencia y clasificar otros posibles determinantes por como difieren del estado de referencia, i.e. de acuerdo a cuantos electrones han sido excitados para ocupar los spin-orbitales virtuales.

Un determinante monoexcitado corresponde al caso en que un electron en un spin-orbital ocupado χ_a ha sido excitado a un spin-orbital virtual χ_r

$$|\Phi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle = \hat{a}_r^+\hat{a}_a|\Phi_0\rangle \quad (3.116)$$

donde \hat{a}_r^+ y \hat{a}_a son los operadores de creación y aniquilación de electrones en los spin-orbitales χ_r y χ_a respectivamente. Asimismo se pueden formar determinantes diexcitados, triexcitados, etc. Sin embargo, en general estos determinantes no son eigenfunciones de los operadores \hat{S}^2 y \hat{S}_z . Sin embargo, es posible construir eigenfunciones de estos operadores de spin como combinaciones lineales de los determinantes. A estas combinaciones lineales se le conoce como *funciones de estado*

configuracionales(CSF). Las CSF excitadas pueden ser usadas para aproximar las funciones de onda de estados excitados o pueden ser usadas en una combinación lineal con Φ_0 para mejorar la función de onda del estado base.

3.3.3. Interacción de configuraciones (IC)

El conjunto infinito de determinantes (funciones de estado configuracionales) de N electrones formados por los infinitos spin-orbitales que son solución de (3.115) forman una base completa en la cual podemos desarrollar la función de onda exacta Ψ . esto es el método de interacción de configuraciones (IC).

$$|\Psi\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{ar} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (3.117)$$

$|\Phi_0\rangle$ es el determinante asociado al estado de referencia y el coeficiente C_0 , generalmente, es el de mayor peso en el desarrollo. Los términos siguientes son denominados monoexcitaciones, diexcitaciones, triexcitaciones, etc. Esta es la forma de la función de onda del IC completo. Los coeficientes se obtiene variacionalmente minimizando el valor de expectación del Hamiltoniano, sujeto a la restricción de preservar la ortonormalidad de la función de onda (3.117). Este proceso nos lleva a la ecuación de eigenvalores

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{c} \quad (3.118)$$

que es la representación matricial de la ecuación de Schrödinger; es por esto que, en principio, la solución exacta a la ecuación de Schrödinger puede ser obtenida si la base de orbitales atómicos es completa y si se consideran todos los determinantes que pueden ser contruidos al ocupar todos los orbitales moleculares en todas las formas posibles. Tales cálculos son, por supuesto, imposibles. Sin embargo el principio variacional nos proporciona un esquema en el cual nos podemos aproximar a tales soluciones exactas de forma sistemática. Este es el método conceptualmente más simple que incluye correlación electrónica y nos permite calcular estados excitados. Cuando la base es finita y se incluyen todas las posibles excitaciones el método es llamado IC completo; evidentemente, el IC completo se vuelve rápidamente impracticable cuando el número de electrones y el tamaño de la base aumenta. En la práctica siempre utilizamos bases finitas y el método de IC se limita a un cierto grado de excitación máximo: ICS, ICSD, ICSDQ, ICSDTQ, etc. Si utilizamos un conjunto finito de $2K$ spin-orbitales, entonces los $\binom{2K}{N}$ determinantes forman una base completa para las funciones de onda N -electrónicas. Si diagonalizamos la matriz del Hamiltoniano formada por todos los determinantes contruidos con estos spin-orbitales, la solución es exacta dentro del subespacio generado por los $\binom{2K}{N}$ determinantes. Incluso para moléculas pequeñas y bases de tamaño moderado, el número de determinantes en el desarrollo es enorme. e.g. Una base mínima para C_3H_6O (acetona) consta de 52 spin-orbitales, la matriz de IC completo (ignorando restricciones de simetría espacial y de spin) es de tamaño $\binom{52}{32} \times \binom{52}{32} = (1.2599 \dots \times 10^{14}) \times (1.2599 \dots \times 10^{14})$. Actualmente alrededor de 10^{10} determi-

nantes es el límite para el método de IC completo [36, 37]. Se ha demostrado que al incluir hasta las di-excitaciones es posible recuperar alrededor del 95 % de la energía de correlación (para la base en cuestión) en sistemas de diez electrones [38].

3.3.4. Método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)

La función de onda MCSCF es un desarrollo de IC truncado

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\Phi_I\rangle \quad (3.119)$$

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

$$\delta C_I \delta_{\{\psi_i\}} \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle = 0 \quad (3.120)$$

Para un sistema de capa cerrada donde solo se incluye un determinante en el desarrollo (3.119), los métodos MCSCF y Hartree-Fock se vuelven idénticos.

Un problema fundamental de este método es la no existencia de un esquema sistemático para la elección de los determinantes que se incluyen en la función de

onda MCSCF.

Como un caso particular del método MCSCF surgió la propuesta de B.Roos para definir de manera clara el conjunto de configuraciones a incluir en la función de onda de referencia.

3.3.5. Método de espacio activo completo en un campo auto-consistente (CASSCF)

El método CASSCF es un caso particular de MCSCF en el cual el número de determinantes usados en el desarrollo IC son definidos al dividir los orbitales en tres subespacios [39]. En el primer subespacio, llamado *espacio inactivo*, todos los orbitales están doblemente ocupados. El segundo subespacio es llamado *espacio activo*, dentro de este espacio orbital se considera un desarrollo de IC completo. Los electrones y orbitales incluidos en el espacio activo son los que más contribuyen al carácter multireferencial del sistema en cuestión. El número de ocupación de los orbitales en el espacio activo será un número no entero entre 0 y 2. Finalmente, el tercer subespacio, llamado *espacio virtual* consiste de todos los orbitales que se mantienen desocupados. La organización del espacio molecular en tres subespacios se muestra esquemáticamente en la figura 3.2.

Este método reduce el número de determinantes en el desarrollo IC ya que limita la función de onda multiconfiguracional a un subconjunto específico de electrones y orbitales.

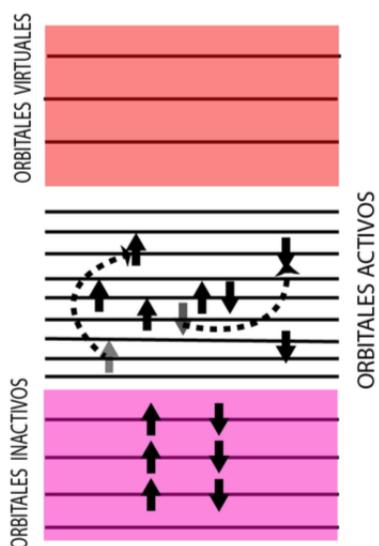


Figura 3.2: Representación esquemática de los tres subespacios orbitales del ansatz CASSCF.

3.3.6. Procedimiento del método CASSCF

Partiendo del determinante HF $|\Phi_0\rangle$ se generan todas las configuraciones posibles desde las monoexcitaciones hasta las n -excitaciones en donde n es el número de electrones activos y m es el número de orbitales activos. Denotando por S_A el espacio activo.

$$|\Psi_{CASSCF}\rangle(n, m) = \sum_{I \in S_A}^{n\text{-excitaciones}} C_I |\Phi_I\rangle (\{\psi_i\} \in S_A) \quad (3.121)$$

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

minimizan la energía de manera simultanea

$$\delta C_I \delta_{\{\psi_i\}} \langle \Psi_{CASSCF} | \hat{V} | \Psi_{CASSCF} \rangle = 0 \quad (3.122)$$

3.4. Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger

Un procedimiento para encontrar la energía de correlación, que no es variacional pero es consistente con el tamaño, es la teoría de perturbaciones. En este enfoque el Hamiltoniano total del sistema es dividido en dos partes: un Hamiltoniano no perturbado \hat{H}_0 , el cual tiene eigenfunciones y eigenvalores conocidos, y una perturbación \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (3.123)$$

donde λ es un parámetro que define la intensidad de la perturbación. El problema físico que queremos resolver corresponde a $\lambda = 1$

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (3.124)$$

La ecuación de Schrödinger no perturbada es

$$\hat{H}_0 |\Phi_n\rangle = E_n^0 |\Phi_n\rangle \quad (3.125)$$

Trabajamos con la hipótesis que la función de onda y la energía para cada estado pueden ser desarrolladas en una serie de potencias del parámetro λ

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (3.126)$$

$$|\Psi_n\rangle = |\Phi_n\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_n^{(3)}\rangle + \dots \quad (3.127)$$

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

$$|\Psi_n^{(i)}\rangle = \sum_{m \neq n} C_m^{(i)} |\Phi_m^{(i)}\rangle \quad (3.128)$$

Si sustituimos las ecs. (3.126) y (3.127) en la ec. (3.124) es posible identificar en cada lado de la ecuación resultante los coeficientes de cada potencia de λ . Veamos explícitamente el resultado para los ordenes más bajos. A orden cero recuperamos la ecuación no perturbada. En cambio a primer orden tenemos

$$\hat{H}_0 |\Psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V} |\Phi_n\rangle = E_n^0 |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle, \quad (3.129)$$

multiplicando (3.129) por $\langle \Phi_n |$ y dado que la corrección $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ es ortogonal a $|\Phi_n\rangle$ obtenemos

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n | \hat{V} | \Phi_n \rangle, \quad (3.130)$$

es decir, la corrección de primer orden a la energía es el valor esperado de la per-

turbación para la función de onda no perturbada.

Para obtener los coeficientes de desarrollo $C_m^{(1)}$, multiplicamos la ec. (3.128) por $\langle \Phi_m |$ y simplificando obtenemos

$$C_m^{(1)} = \frac{\langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (3.131)$$

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

$$|\Psi_n\rangle^1 = |\Phi_n\rangle + |\Psi_n^{(1)}\rangle = |\Phi_n\rangle + \sum_{n \neq m} \frac{\langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |\Phi_m\rangle \quad (3.132)$$

Si el estado base es el determinante HF de capa cerrada, por el teorema de Brillouin y dado que el estado base no se acopla con tri-excitaciones y excitaciones superiores, $|\Phi_m\rangle$ se restringe a las di-excitaciones que se pueden formar con $|\Phi_0\rangle$.

Así la función de onda a primer orden toma la forma

$$|\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + |\Psi_0^{(1)}\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{m \text{ diex}} \frac{\langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_m^0} |\Phi_m\rangle \quad (3.133)$$

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

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \text{ diex}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_m^0} \quad (3.134)$$

Podemos escribir esta expresión en términos de las integrales moleculares usando

las reglas de Slater

$$E_0^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{\langle ab||rs\rangle \langle rs||ab\rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (3.135)$$

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

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

3.4.1. Partición Møller-Plesset del Hamiltoniano

En física atómica \hat{H}_0 , a veces es usado como la suma de Hamiltonianos mono-electrónicos

$$\hat{H}_0 = \sum_i h_i = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i}$$

En cambio, en física molecular \hat{H}_0 generalmente es el Hamiltoniano Hartree-Fock:

$$\hat{H}_0 = \sum \hat{F}(\mathbf{r}_i) = \sum \hat{h}_i + \hat{v}^{HF}(\mathbf{r}_i) \quad (3.136)$$

La partición de Møller-Plesset del Hamiltoniano total (electrónico) $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ usa \hat{H}_0 como el Hamiltoniano HF (3.136) [40]. La perturbación es entonces la diferencia

del operador bielectrónico con el potencial promedio HF.

$$\hat{V} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \hat{v}^{HF}(\mathbf{r}_i) \quad (3.137)$$

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

3.5. CASPT2

El método CASPT2 consiste en utilizar MP2 tomando como referencia la función de onda CASSCF(n,m) para generar la corrección de segundo orden a la energía de la siguiente manera

$$E_0^{\text{CASPT2}} = \sum_{m \notin S_A} \frac{\langle \Phi_{\text{CAS}} | \hat{V} | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_{\text{CAS}} \rangle}{E_0^{\text{CAS}} - E_m} \quad (3.138)$$

$$= \sum_{m \notin S_A} \sum_{I \in S_A} \sum_{J \in S_A} C_I^* C_J \frac{\langle \Phi_I | \hat{V} | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_J \rangle}{E_0^{\text{CAS}} - E_m} \quad (3.139)$$

con

$$\langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ} \quad (3.140)$$

donde la perturbación está dada por la Ec. (3.137).

Capítulo 4

Teoría de funcionales de la densidad

En 1964 Walter Kohn junto con Pierre Hohenberg demostraron dos teoremas que sustentan la teoría de funcionales de la densidad, el primero establece que es suficiente conocer la densidad de carga del estado base para determinar todas las cantidades observables de un sistema cuántico estacionario [41]. El segundo teorema establece un principio variacional para la densidad. Un año después Kohn y Lu Sham derivaron un conjunto de ecuaciones, que pueden ser usadas para determinar la densidad de carga del estado base [42]. Los teoremas de Hohenberg-Kohn y las ecuaciones de Kohn-Sham forman la base de la Teoría de funcionales de la densidad moderna (DFT).

4.1. Matrices densidad de primer y segundo orden

El Hamiltoniano electrónico consiste de interacciones monoeléctricas y bielectrónicas. Para calcular la energía total no es necesario conocer la función de onda $3N$ dimensional. Conocer la probabilidad de encontrar un electrón en \mathbf{r}_1 y un electrón en \mathbf{r}_2 es suficiente.

Una cantidad de gran interés para el análisis de la expresión de la energía es la matriz densidad de segundo orden, definida como:

$$P_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (4.1)$$

Esto es esencialmente una función de probabilidad marginal tetra-dimensional, los prefactores que acompañan la integral aseguran la normalización. Los elementos diagonales de P_2 usualmente son llamados *matriz densidad de dos partículas*:

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.2)$$

Esta es una probabilidad bielectrónica y determina completamente todos los operadores bielectrónicos. La matriz densidad de primer orden es definida de una manera similar y puede ser escrita en términos de P_2 como:

$$P_1(\mathbf{r}'_1; \mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int P_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (4.3)$$

Dados P_1 y P_2 la energía total es determinada por:

$$E = \text{tr}(\hat{H}\hat{P}) = \int \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) P_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \right]_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}'_1} d\mathbf{r}_1 + \int \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.4)$$

Los elementos diagonales de las matrices densidad de primer y segundo orden determinan completamente la energía total. Esto aparenta simplificar considerablemente los cálculos. No se requiere la solución completa de la ecuación de Schrödinger para Ψ , es suficiente determinar P_1 y P_2 . El problema de $3N$ coordenadas ha sido reducido a un problema en un espacio de seis dimensiones. Sin embargo los enfoques basados en la minimización directa de $E(P_2, P_1)$ sufren del problema específico de asegurar que las matrices densidad sean legítimas, i.e., deben de ser construidas a partir de una función de onda antisimétrica. La imposición de esta restricción es no trivial y actualmente es un problema sin resolver. Esto sugiere que la ecuación (4.4) no nos proporciona un método confiable para calcular la energía total sin tener que calcular la función de onda multielectrónica.

Una observación para reforzar la DFT es que no se requiere de P_2 para calcular E . *La energía del estado base está completamente determinada por los elementos diagonales de la matriz de primer orden (densidad de carga).*

4.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn demostraron dos teoremas que sustentan la DFT. El primer teorema puede ser enunciado como:

La densidad electrónica determina el potencial externo (i.e. la posición de los núcleos), excepto por una constante aditiva trivial

De esto se sigue inmediatamente que *la densidad electrónica determina únicamente el Hamiltoniano electrónico*. Esto es porque el Hamiltoniano es especificado por el potencial externo y el número total de electrones, N , el cual se obtiene de calcular la integral de la densidad electrónica en todo el espacio.

Hohenberg y Kohn demostraron este teorema para sistemas con estados base no degenerados. Levy en 1979 generalizó estos resultados para incluir estados base degenerados [43]. E.B. Wilson proporcionó una demostración clara y elegante del primer teorema de la DFT. Wilson argumenta que la densidad electrónica determina únicamente la posición y carga de los núcleos y, por lo tanto, determina trivialmente el Hamiltoniano. La prueba está basada en el hecho de que la densidad electrónica tiene una cúspide en cada núcleo, tal que:

$$Z_\alpha = \frac{-1}{2\bar{\rho}(0)} \left[\frac{\partial \bar{\rho}(r_\alpha)}{\partial r_\alpha} \right]_{r_\alpha=0} \quad (4.5)$$

donde $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ es el promedio esférico de ρ . La demostración de Wilson, aunque es menos general que la de Levy, establece el teorema para el caso de interés, electrones

en interacción con núcleos.

El segundo teorema establece un principio variacional:

Para cualquier densidad electrónica de prueba ρ_t , tal que $\int \rho_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ entonces

$$E[\rho_t] \geq E_0.$$

La demostración de este teorema es directa. Del primer teorema sabemos que la densidad de prueba determina un Hamiltoniano de prueba único, y una función de onda; $E[\rho_t] = \langle \Psi_t | \hat{H} | \Psi_t \rangle \geq E_0$ se sigue de inmediato del teorema variacional de la ecuación de Schrödinger. Este teorema restringe la DFT a estudios del estado base.

Los dos teoremas anteriores conducen a la ecuación fundamental de la teoría de funcionales de la densidad:

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad (4.6)$$

La energía del estado base y la densidad corresponden al mínimo de alguna funcional $E[\rho]$ sujeta a la restricción de que la densidad integre al número correcto de electrones. El multiplicador de Lagrange μ representa el potencial químico.

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial N} = \mu \quad (4.7)$$

4.3. La funcional de la energía

De la forma de la ecuación de Schrödinger podemos ver que la funcional de la energía contiene tres términos: un término asociado a la energía cinética, otro al potencial externo y uno al potencial de repulsión entre electrones. Podemos escribir la funcional energía como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4.8)$$

El potencial externo es

$$V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext}\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.9)$$

Las funcionales energía cinética y la energía asociada a la repulsión electrón-electrón son desconocidas. Kohn y Sham propusieron la siguiente aproximación para las funcionales desconocidas [42]. Introdujeron un sistema ficticio de N electrones no interactuantes descrito por un determinante de Slater de N orbitales ϕ_i (orbitales Kohn-Sham). En este sistema la energía cinética y la densidad electrónica está determinadas por los orbitales:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (4.10)$$

el sufijo s enfatiza que esta no es la verdadera energía cinética pero es la del sistema ficticio de electrones no interactuantes, el cual reproduce la verdadera densidad

electrónica del estado base:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2, \quad (4.11)$$

la construcción explícita de la densidad a partir de los orbitales ϕ_i asegura que cumpla con las restricciones de simetría para sistemas fermiónicos.

Una contribución importante a la interacción electrón-electrón es la repulsión clásica de Coulomb (energía de Hartree):

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.12)$$

La funcional energía puede ser escrita como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.13)$$

donde se introduce la funcional de intercambio y correlación:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]) \quad (4.14)$$

E_{xc} es la suma de dos errores, el error cometido al usar la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes y el error de tratar clásicamente la interacción electrón-electrón. Escribiendo la funcional (4.13) en términos de la densidad de los orbitales de Kohn-Sham construida (ecuación (4.11)) y aplicando el teorema variacional (ecuación (4.6)) obtenemos las siguientes ecuaciones (ecuaciones de

Kohn-Sham):

$$\left[\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (4.15)$$

donde se ha introducido un potencial multiplicativo local, el cual es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación respecto a la densidad

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (4.16)$$

Los orbitales que satisfacen estas ecuaciones minimizan la energía. Este conjunto de ecuaciones no lineales (ecuaciones de Kohn-Sham) describen el comportamiento de un sistema de electrones no interactuantes en un potencial efectivo.

Las ecuaciones de Kohn-Sham poseen la misma estructura que las ecuaciones de Hartree-Fock, a diferencia que las últimas tienen un potencial de intercambio no local mientras que las ecuaciones de KS tienen el potencial local de intercambio y correlación V_{xc} .

En la práctica, la utilidad de la teoría cae sobre las aproximaciones usadas para $E_{xc}[\rho]$, debido a esto la ecuación (4.16) representa la conexión entre la práctica y la teoría.

4.4. Funcionales de intercambio y correlación

4.4.1. Aproximación local de la densidad

La aproximación local de la densidad (LDA) es la base de todas las funcionales de intercambio y correlación. La idea principal de esta aproximación es el *gas uniforme de electrones*, se asume que la densidad del sistema en cuestión puede ser tratada localmente como un gas uniforme de electrones. La energía de intercambio y correlación en cada punto en el sistema es la misma que la de un gas electrónico homogéneo de la misma densidad. Entonces el sistema es determinado por un solo número, el valor de la densidad electrónica constante $\rho = V/N$. Además, los orbitales del sistema son, por simetría, ondas planas.

La idea central de la LDA es asumir que podemos escribir la energía de intercambio y correlación de la siguiente manera

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.17)$$

donde $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ es la densidad de energía de intercambio y correlación por partícula de un gas uniforme de electrones con densidad $\rho(\mathbf{r})$. Esta energía por partícula es *pesada* por la densidad de probabilidad $\rho(\mathbf{r})$ de encontrar un electrón en esa posición. La cantidad $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ puede ser separada en sus contribuciones de intercambio y correlación.

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_x(\mathbf{r}) + \epsilon_c(\mathbf{r}) \quad (4.18)$$

La parte de intercambio, la cual representa la densidad de energía de intercambio de un electrón en un gas electrónico uniforme de cierta densidad, fue originalmente derivada por Bloch y Dirac a finales de los años veinte [44]:

$$\epsilon_x(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.19)$$

No se conoce la expresión para la parte de correlación ϵ_c . Sin embargo, se cuenta con simulaciones de Monte-Carlo de alta precisión para el gas electrónico homogéneo a densidad constante.

4.4.2. Aproximación del gradiente generalizado

La LDA puede considerarse como la aproximación a orden cero del desarrollo semi-clásico de la matriz densidad en términos de la densidad y sus derivadas. El próximo paso lógico natural para mejorar la LDA es el uso de no solo la información de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ en un punto particular, sino suplementar la densidad con información de su gradiente para tomar en cuenta las inhomogeneidades de la verdadera densidad electrónica. Así, escribimos la energía de intercambio y correlación de la siguiente manera llamada aproximación del gradiente generalizado (GGA).

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r} \quad (4.20)$$

GGA mejora significativamente la descripción de entalpías de formación, afinidades electrónicas y energías de enlace en moléculas respecto a la aproximación LDA.

Una extensión mas reciente de funcionales GGA son los funcionales Meta-GGA, que dependen explícitamente de la información semi-local en el Laplaciano. Tienen típicamente la siguiente forma:

$$E_{xc}^{\text{Meta-GGA}} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|, \rho, \tau) d\mathbf{r} \quad (4.21)$$

donde τ es la densidad de energía cinética:

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\phi_i|^2 \quad (4.22)$$

4.4.3. Funcionales híbridos de intercambio y correlación

Los funcionales híbridos son una aproximación a la funcional de la energía de intercambio y correlación E_{xc} e incluyen una fracción del intercambio exacto de la teoría Hartree-Fock.

Existe una forma rigurosa de obtener una ecuación para la energía de intercambio y correlación, conocida como la conexión adiabática. Ésta acopla por medio de una constante λ , un sistema no interactuante Kohn-Sham (sistema de referencia $\lambda = 0$) con el sistema real en donde se considera la interacción Coulombiana completa

($\lambda = 1$) [45]. La conexión adiabática ocurre a través de un continuo de sistemas parcialmente interactuantes ($0 \leq \lambda \leq 1$)

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{\lambda}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle_{\rho,\lambda} - \rho(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d\lambda \quad (4.23)$$

donde el valor esperado $\langle \cdot \rangle_{\rho,\lambda}$ es la función de correlación densidad-densidad y es calculada utilizando la densidad $\rho(\mathbf{r})$ para un sistema descrito por el potencial efectivo:

$$V_{eff} = V_{eN} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\lambda}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.24)$$

La energía exacta podría ser calculada si conociéramos la variación de la función de correlación densidad-densidad con la constante de acoplamiento λ . La integración adiabática sugiere una aproximación diferente para la funcional de intercambio y correlación. Cuando $\lambda = 0$ correspondiente a la referencia, el sistema no interactuante corresponde al ansatz Hartree-Fock. Además como ya se ha mencionado las funcionales LDA y GGA son construidas para ser considerablemente buenas aproximaciones para un sistema de un gas electrónico homogéneo. Es entonces razonable aproximar la integral sobre la constante de acoplamiento como una suma pesada de los extremos. Probablemente podríamos escribir:

$$E_{xc} \approx aE_{HF} + bE_{xc}^{GGA} \quad (4.25)$$

donde los coeficientes se determinan comparando con un sistema de referencia en

el cual ya se conocen los resultados exactos. Éstos se pueden obtener utilizando las energías de atomización observadas, entalpías de formación, potenciales de ionización, afinidades protónicas, entre otras.

Capítulo 5

Metodología

5.1. Programas utilizados: Gaussian 09 y Molpro

Se utilizó *Gaussian 09*, revisión C.01, para realizar todos los cálculos DFT, CASSCF(n,m) y CASPT2(8,8). Para CASPT2(10,10) y CASPT2(12,12) se utilizó Molpro versión 2012.1 usando como referencia las funciones de onda CASSCF(10,10) y CASSCF(12,12) de las geometrías optimizadas con Gaussian.

Gaussian produce energías potenciales, estructuras moleculares optimizadas, frecuencias vibracionales y propiedades como las cargas atómicas y distribución de spin. No sólo puede minimizar estructuras moleculares de manera rápida y confiable, también puede predecir estructuras de estados de transición y verifica que los estados estacionarios predichos sean mínimos o estados de transición. Gaussian ofrece una amplia gama de métodos para modelar compuestos y procesos químicos como: Mecánica molecular, métodos semi-empíricos, Hartree-Fock, DFT, CASSCF,

Teoría de perturbaciones Møller-Plesset, entre otros.

5.1.1. Criterios de convergencia geométrica de Gaussian 09

Gaussian usa el gradiente de energía o fuerza ($\mathbf{F} = -\nabla E^1$) y el desplazamiento para los siguientes criterios de convergencia²:

- Fuerza máxima: $\max(\mathbf{F}) = \max(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_1}, \dots, \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_n}) < 0.00045$
- Fuerza Root-mean-square (RMS): $|\mathbf{F}| = \sqrt{((\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_1})^2 + \dots + \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_n})^2} / n < 0.003$
- Desplazamiento máximo ($\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$):

$$\max(\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i) < 0.0018$$

- Desplazamiento RMS:

$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)_j^2} < 0.0012$$

La presencia de estos cuatro criterios de convergencia evita la predicción prematura de un mínimo [46].

5.2. Bases utilizadas

Se usaron las siguientes bases atómicas:

¹Hartree/Bohr

²Estos son los criterios de convergencia geométrica por defecto de esta versión de Gaussian.

5.2.1. 6-31G

La base doble zeta de valencia dividida de Pople es llamada 6-31G[47]; el orbital del carozo es una contracción de orbitales tipo Gaussianos (CGTO) con una longitud de contracción igual a 6, y la valencia está descrita por dos orbitales, uno descrito por una CGTO formada por 3 Gaussianas, y uno descrito por una función Gaussiana. Estos dos últimos orbitales tienen el mismo exponente. Una base de funciones Gaussianas contraídas necesita especificar los exponentes y los coeficientes de contracción. Estos se muestran debajo con el formato utilizado por Gaussian (los exponentes forman la primera columna).

Para el cúmulo Li_{13}^+ la dimensión de esta base es de 117 orbitales atómicos, 9 para cada átomo de Li.

```
****
Li      0
S      6      1.00
        642.4189200          0.0021426
        96.7985150          0.0162089
        22.0911210          0.0773156
        6.2010703           0.2457860
        1.9351177           0.4701890
        0.6367358           0.3454708
SP     3      1.00
        2.3249184          -0.0350917          0.0089415
        0.6324306          -0.1912328          0.1410095
        0.0790534           1.0839878          0.9453637
SP     1      1.00
        0.0359620           1.0000000          1.0000000
****
```

Tanto la base 6-31G como las bases 6-31G* y 6-31G**, tienen algunas deficiencias:

[48]

- Están diseñadas para cálculos a nivel Hartree-Fock. Las Gaussianas contraídas son elegidas para minimizar la energía del estado base atómico a nivel Hartree-Fock no restringido (UHF).
- El carácter de valencia dividida empleando 4 gaussianas primitivas en las cuales las partes s y p de la valencia comparten exponentes. El límite de 4 primitivas tiende a dar una mala descripción de la región de valencia de algunos átomos e.g. oxígeno y flúor.

Esto llevó a Pople y colaboradores a desarrollar otras bases que parcialmente superan estas fallas e.g. la base 6-311G*, en la cual las Gaussianas contraídas son elegidas para minimizar la energía del estado base atómico a nivel MP2. El espacio de valencia está descrito por una base triple-dzeta (311). Actualmente las bases de Pople están un tanto de desuso ya que, sorprendentemente, cálculos *ab initio* a nivel MP2, MP3, ICSD Y CCSD usando bases populares de Pople, predicen una geometría no plana para el estado base del benceno y otros hidrocarburos aromáticos [49].

5.2.2. Bases consistentes con la correlación

cc-pVDZ

Thom Dunning señaló que bases tomadas de cálculos atómicos correlacionados proveen una muy buena descripción de los efectos de correlación electrónica en moléculas[50]. En estas bases se añaden simultáneamente funciones de polariza-

ción que permiten incorporar de forma consistente la correlación. Las bases cc-pVnZ, donde n=D,T,Q,5,6 ···, están optimizadas a nivel ICSD.

La dimensión de esta base para el cúmulo Li_{13}^+ es de 182 orbitales atómicos, 14 para cada átomo de Li.

```

Li      0
S   9   1.00
      1.469000D+03      7.660000D-04
      2.205000D+02      5.892000D-03
      5.026000D+01      2.967100D-02
      1.424000D+01      1.091800D-01
      4.581000D+00      2.827890D-01
      1.580000D+00      4.531230D-01
      5.640000D-01      2.747740D-01
      7.345000D-02      9.751000D-03
      2.805000D-02     -3.180000D-03
S   9   1.00
      1.469000D+03     -1.200000D-04
      2.205000D+02     -9.230000D-04
      5.026000D+01     -4.689000D-03
      1.424000D+01     -1.768200D-02
      4.581000D+00     -4.890200D-02
      1.580000D+00     -9.600900D-02
      5.640000D-01     -1.363800D-01
      7.345000D-02      5.751020D-01
      2.805000D-02      5.176610D-01
S   1   1.00
      2.805000D-02      1.000000D+00
P   4   1.00
      1.534000D+00      2.278400D-02
      2.749000D-01      1.391070D-01
      7.362000D-02      5.003750D-01
      2.403000D-02      5.084740D-01
P   1   1.00
      2.403000D-02      1.000000D+00
D   1   1.0
      1.144000D-01      1.0000000

```

cc-pVTZ

La dimensión de esta base para el cúmulo Li_{13}^+ es de 390 orbitales atómicos, 30 por cada átomo de Li[50]. Se muestra la base con el formato usado por Gaussian.

```
Li      0
S      11      1.00
        5.988000D+03      1.330000D-04
        8.989000D+02      1.025000D-03
        2.059000D+02      5.272000D-03
        5.924000D+01      2.092900D-02
        1.987000D+01      6.634000D-02
        7.406000D+00      1.657750D-01
        2.930000D+00      3.150380D-01
        1.189000D+00      3.935230D-01
        4.798000D-01      1.908700D-01
        7.509000D-02      5.414000D-03
        2.832000D-02      -1.328000D-03
S      11      1.00
        5.988000D+03      -2.100000D-05
        8.989000D+02      -1.610000D-04
        2.059000D+02      -8.200000D-04
        5.924000D+01      -3.326000D-03
        1.987000D+01      -1.051900D-02
        7.406000D+00      -2.809700D-02
        2.930000D+00      -5.593600D-02
        1.189000D+00      -9.923700D-02
        4.798000D-01      -1.121890D-01
        7.509000D-02      5.678890D-01
        2.832000D-02      5.303820D-01
S      1      1.00
        7.509000D-02      1.000000D+00
S      1      1.00
        2.832000D-02      1.000000D+00
P      5      1.00
        3.266000D+00      8.630000D-03
        6.511000D-01      4.753800D-02
        1.696000D-01      2.097720D-01
        5.578000D-02      5.285220D-01
        2.050000D-02      3.827440D-01
P      1      1.00
        5.578000D-02      1.000000D+00
```

```

P   1   1.00
    2.050000D-02          1.000000D+00
D   1   1.00
    1.900000D-01          1.000000D+00
D   1   1.00
    7.250000D-02          1.000000D+00
F   1   1.00
    1.270000D-01          1.0000000
****

```

5.3. Funcionales de intercambio y correlación

Para la aproximación al funcional de energía de intercambio y correlación se utilizó un funcional GGA PBE [51] y un funcional híbrido PBE0 [52].

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4}E_x^{\text{HF}} + \frac{3}{4}E_x^{\text{PBE}} + E_c^{\text{PBE}} \quad (5.1)$$

5.4. Detalles CASSCF(n,m)

5.4.1. Numero de CSF para los diferentes estados de spin

CASSCF(8,8)	S=0	S=1	S=2
NCSF	1764	2352	720

CASSCF(10,10)	S=0	S=1	S=2
NCSF	19404	29700	12375

CASSCF(12,12)	S=0	S=1	S=2
NCSF	226512	382239	196625

5.5. Efecto Jahn-Teller

En 1937 H.A. Jahn y E. Teller investigaron las condiciones bajo las cuales una molécula puede tener una configuración de equilibrio estable cuando su estado electrónico tiene degeneración orbital³ [53]. Demostraron que degeneración electrónica orbital y estabilidad de la configuración nuclear son incompatibles a menos que la molécula sea lineal. La prueba está basada en teoría de grupos, entonces es válida sólo si la degeneración accidental⁴ es ignorada.

Como ya se ha mencionado, un caso típico es el cúmulo Li_3 ; para este cúmulo experimentos de resonancia paramagnética electrónica demostraron que los tres núcleos son magnéticamente equivalentes, sugiriendo una estructura nuclear equilátera (D_{3h}) [54][55]. Por otro lado, cálculos teóricos predicen un mínimo de geometría isósceles ($\theta \sim 72^\circ$) como se muestra en la figura 5.1. Esta discrepancia fue explicada mediante pseudorotación del cúmulo alrededor del punto de simetría D_{3h} [56], i.e. es un cúmulo fluxional. También se han estudiado trímeros de sodio, potasio, cobre [57] y plata [58] encontrando el mismo comportamiento fluxional; sin embargo, Li_3 es afectado más fuertemente por el efecto Jahn-Teller dinámico que Na_3 o K_3 [19].

³Es decir, degeneración no causada por el spin

⁴Es decir, degeneración no causada por simetría

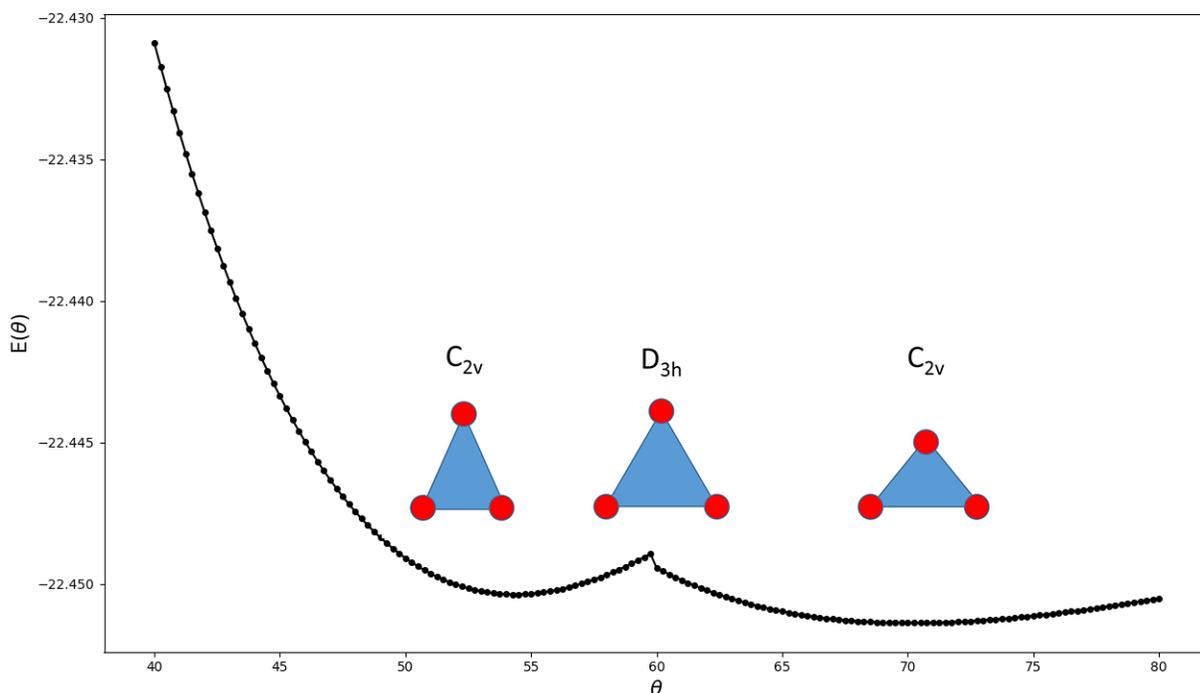


Figura 5.1: Energía electrónica (Hartree) como función del ángulo LiLiLi, calculada a nivel DFT con el funcional PBE0 y la base 6-311G*. Hay dos estados estacionarios casi degenerados: $\theta = 51.39^\circ$ y $\theta = 72.32^\circ$; el primero resulta ser un estado de transición mientras que el segundo es un mínimo.

5.6. Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico cuyas variables naturales son la temperatura, presión y número de partículas. Generalmente los experimentos se realizan en condiciones normales de temperatura y presión, esto hace que la energía libre de Gibbs sea el potencial termodinámico de elección. La energía libre de Gibbs se obtiene mediante una transformada de Legendre de la energía inter-

na U respecto al volumen y a la entropía. Se utiliza generalmente la aproximación armónica para calcular dicho potencial termodinámico.

$$G = U + E_{ZPE} - TS + PV, \quad (5.2)$$

$$= F + PV, \quad (5.3)$$

donde U es la energía interna, E_{ZPE} es la energía vibracional de punto cero, T es la temperatura, S es la entropía (únicamente su contribución armónica) debida a los grados de libertad vibracionales, P es la presión, V es el volumen y F es la energía libre de Helmholtz.

La energía libre de Helmholtz es la transformada de Legendre de la energía interna respecto a la entropía

$$F = U + E_{ZPE} - TS \quad (5.4)$$

Dentro de la aproximación armónica el término de la energía de punto cero está dado por:

$$E_{ZPE} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i, \quad (5.5)$$

donde N es el número de frecuencias vibracionales, \hbar es la constante reducida de Planck y ω_i denota la frecuencia del modo vibracional i . El término de la entropía se aproxima armónicamente como[59]:

$$S = -\frac{1}{N} \sum_i k_B \ln \left[1 - \exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right] + \frac{1}{N} \sum_i k_B \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (5.6)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

Con todo esto se puede calcular la energía libre de Gibbs mediante la ecuación (5.2). Para moléculas aisladas el término PV se sustituye por nRT utilizando la aproximación de gas ideal. T se considera usando las condiciones normales ($T = 298\text{K}$).

5.7. Energía de enlace por átomo

La energía de enlace por átomo de cúmulos neutros optimizados se calcula como

$$E_b/N = \frac{1}{N} \left(NE_1 - E(\text{Li}_N) \right) \quad (5.7)$$

donde E_1 es la energía electrónica del litio atómico y $E(\text{Li}_N)$ es la energía electrónica del cúmulo Li_N .

Para cúmulos catiónicos la energía de enlace por átomo está dada por

$$E_b/N = \frac{1}{N} \left((N-1)E_1 + E(\text{Li}^+) - E(\text{Li}_N^+) \right) \quad (5.8)$$

donde $E(\text{Li}^+)$ es la energía electrónica del catión Li^+ y $E(\text{Li}_N^+)$ es la energía electrónica del cúmulo catiónico Li_N^+ .

Capítulo 6

Resultados y discusión

6.1. Geometrías optimizadas

6.1.1. PBE0/cc-pVTZ

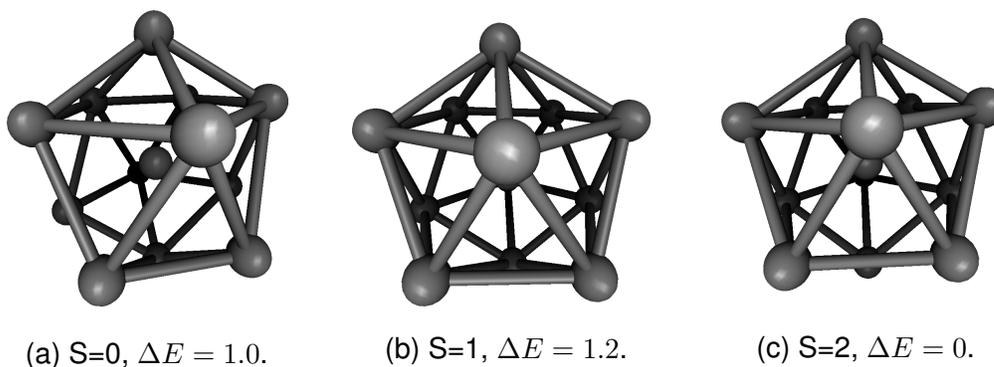


Figura 6.1: Geometrías optimizadas a nivel PBE0/cc-pVTZ con geometría inicial del isómero ICO y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

Estas geometrías optimizadas a nivel PBE0/cc-pVTZ resultan ser icosaedros deformados.

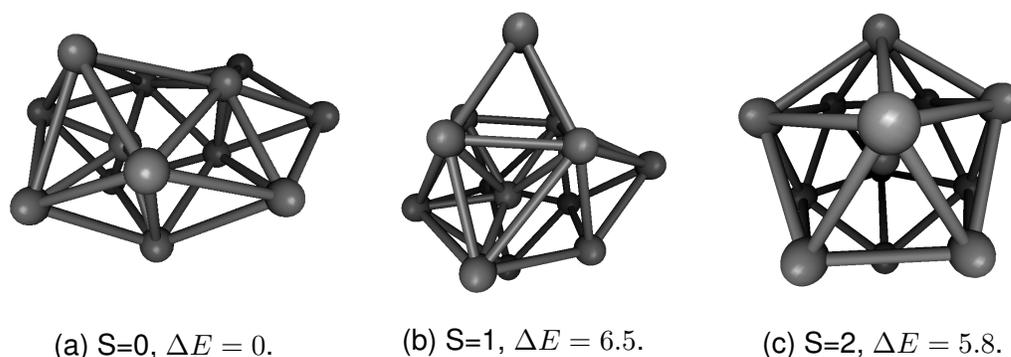


Figura 6.2: Geometrías optimizadas a nivel PBE0/cc-pVTZ con geometría inicial del isómero BCC y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

A nivel PBE0/cc-pVTZ las geometrías optimizadas del isómero BCC con simetría inicial D_{2h} cambian radicalmente de la conformación inicial y difieren sustancialmente para cada estado de spin. Para el singulete se obtiene una estructura derivada de un antiprisma cuadrado deformado con cuatro átomos tapa que denotaremos como APC112 por la posición de los átomos tapa. Para el triplete se obtiene la estructura BCC muy deformada y para el quintuplete se obtiene una estructura cuasi-icosaédrica. La conformación de menor energía corresponde al singulete.

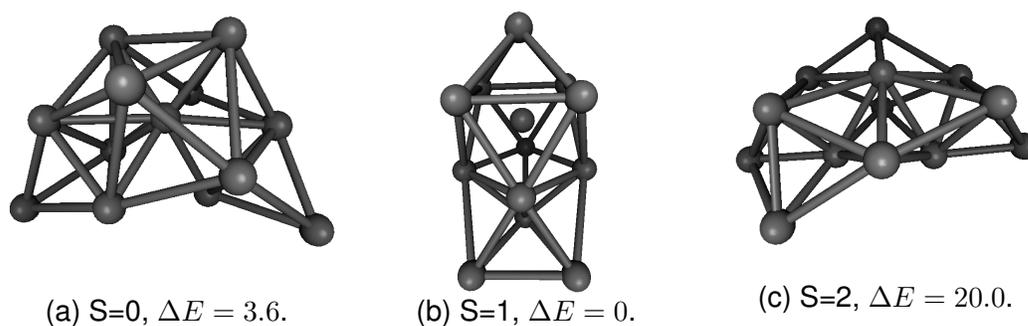


Figura 6.3: Geometrías optimizadas a nivel PBE0/cc-pVTZ con geometría inicial del isómero APC4T y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

A nivel PBE0/cc-pVTZ partiendo de la geometría inicial del isómero APC4T las geo-

metrías optimizadas difieren considerablemente de la conformación inicial y cambian para cada estado de spin. Para el singulete se obtiene una estructura de un antiprisma cuadrado tapado por un lado por dos átomos y por el otro por otros dos átomos; llamaremos a esta estructura APC22. Para el triplete se obtiene un antiprisma cuadrado deformado tapado por un lado por un átomo y por el otro por tres átomos, estructura que denotaremos por APC13. Para el quintuplete se obtiene una estructura bi-planar muy deformada.

6.1.2. CASSCF(8,8)/cc-pVDZ

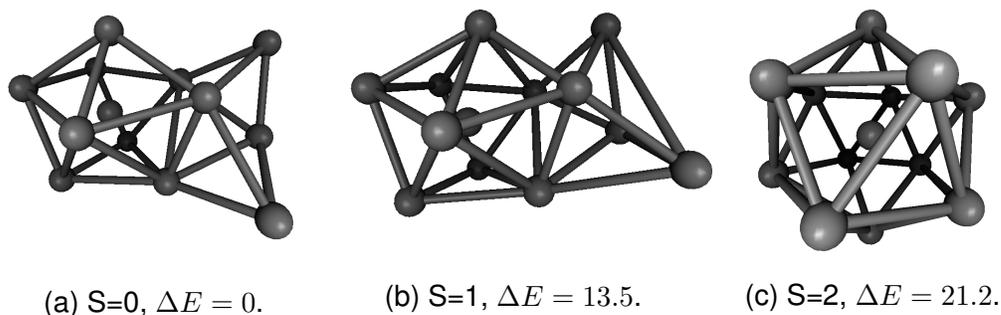


Figura 6.4: Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero ICO y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

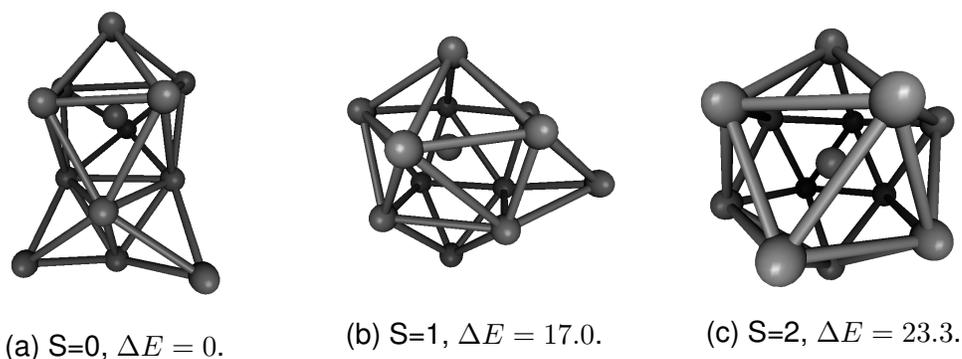


Figura 6.5: Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero BCC y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin..

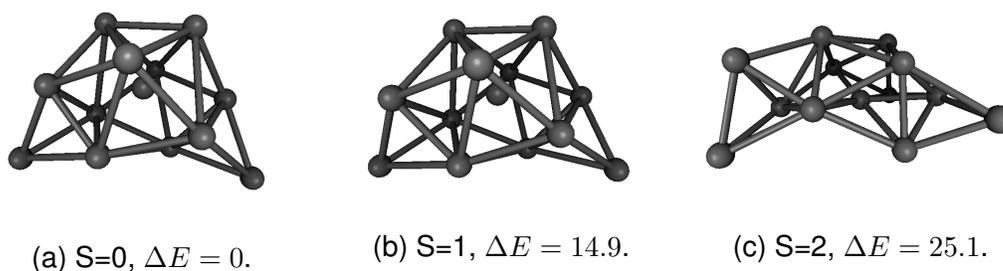


Figura 6.6: Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero APC4T y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

Las geometrías optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ para las optimizaciones con geometría inicial del isómero icosaédrico difieren para cada estado de spin; para el singlete y triplete se obtienen conformaciones muy similares a la APC13 mientras que para el quintuplete se produce una geometría cuasi-icosaédrica.

Para el isómero con simetría inicial D_{2h} se obtienen diferentes geometrías optimizadas para cada estado de spin; para el singlete se obtiene una estructura APC13, para el triplete se obtiene la estructura BCC muy deformada y para el quintuplete un icosaedro deformado.

Para las optimizaciones del isómero con simetría inicial C_{2v} se obtiene una estructu-

ra APC22. Sin embargo, para el quintuplete esta estructura resulta muy deformada.

6.1.3. CASSCF(10,10)/cc-pVDZ

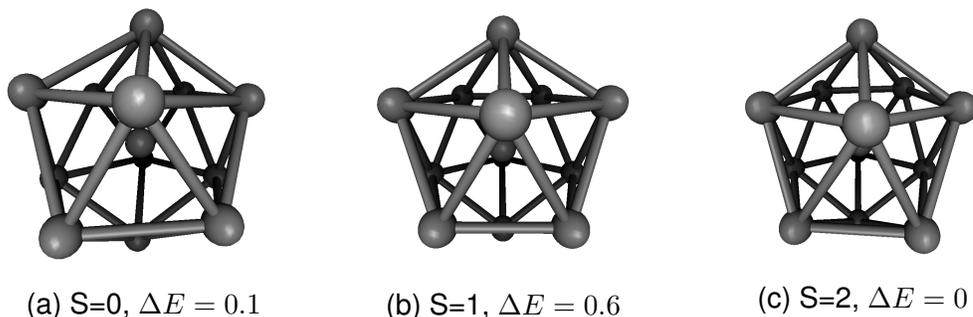


Figura 6.7: Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero ICO y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

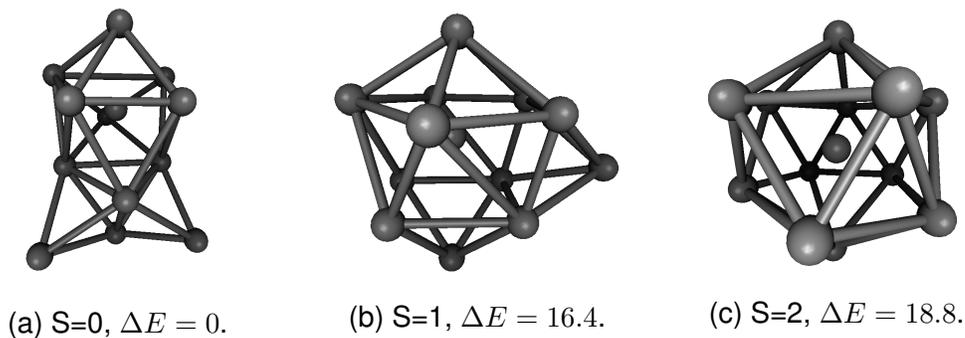


Figura 6.8: Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero BCC y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

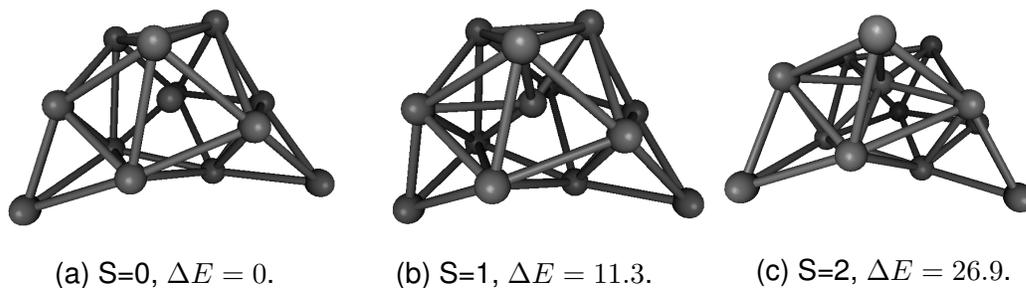


Figura 6.9: Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero APC4T y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

Para CASSCF(10,10)/cc-pVDZ las optimizaciones del isómero con simetría inicial I_h predicen estructuras icosaédricas deformadas para los tres estados de spin. Con menor energía el quintuplete, sin embargo, las tres estructuras están casi degeneradas.

Al mismo nivel de teoría para las optimizaciones del isómero con geometría inicial BCC, se obtienen estructuras muy similares que las predichas a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ i.e. APC13 para el singulete, BCC deformada para el triplete e icosaedro deformado para el quintuplete.

Para el isómero con simetría inicial C_{2v} se obtienen estructuras APC22 similares para los tres estados de spin, situación muy similar al nivel de teoría anterior.

6.1.4. CASSCF(12,12)/cc-pVDZ

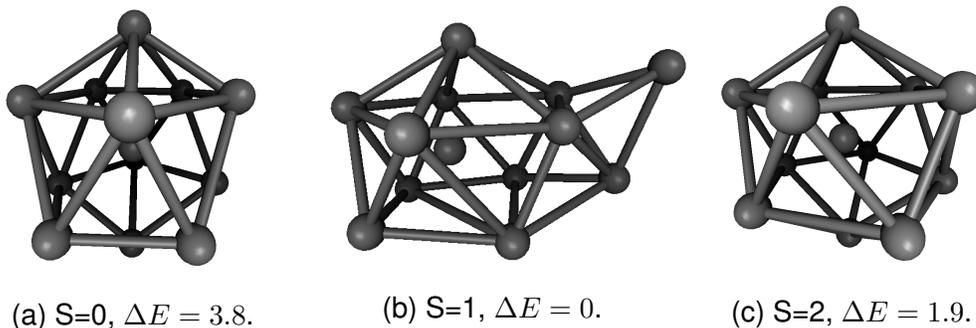


Figura 6.10: Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero ICO y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

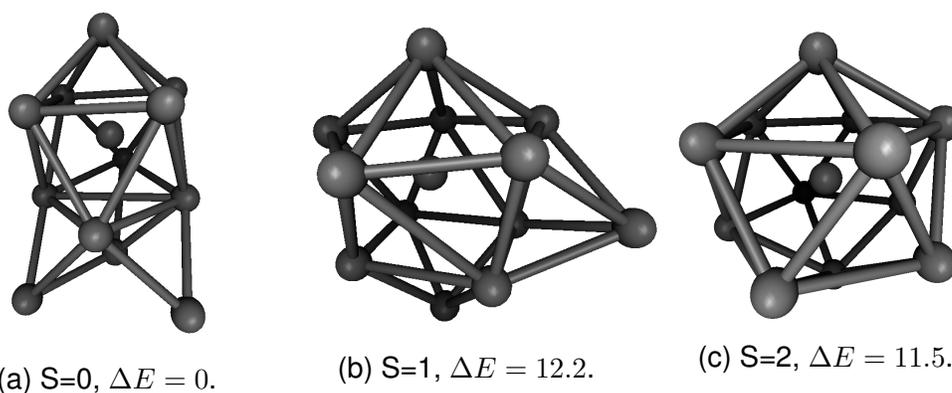


Figura 6.11: Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero BCC y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

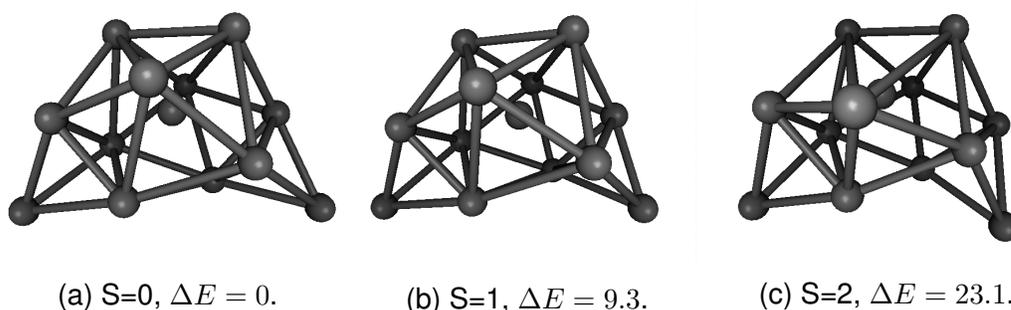


Figura 6.12: Geometrías optimizadas a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ con geometría inicial del isómero APC4T y diferencias de energía (kcal/mol) entre estados de spin.

Las geometrías optimizadas a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ obtenidas a partir de las estructuras con simetría inicial I_h resultan ser cuasi-icosaédricas tanto para el singulete como para el quintuplete. Para el triplete se obtiene una estructura un tanto amorfa con los átomos en un patrón 1-5-1-4-2 y con más baja energía que las geometrías de los otros dos estados de spin.

Las geometrías optimizadas a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ obtenidas del isómero con simetría inicial D_{2h} tienen la misma estructura que las obtenidas con CASSCF(8,8)

y CASSCF(10,10) a partir del mismo isómero.

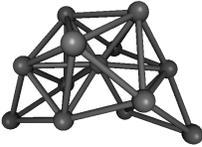
Para las geometrías optimizadas partiendo de la geometría del isómero APC4T se obtiene para todos los estados de spin una estructura APC22 i.e. resultados muy similares a los obtenidos a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVDZ.

6.2. Comparación de la energía electrónica de los diferentes isómeros

6.2.1. DFT

Se han discutido ampliamente los resultados para las energías relativas de las optimizaciones de los tres isómeros iniciales a nivel de teoría DFT, encontrando para todos ellos diferencias sustanciales al cambiar tanto el funcional como la base. Es deseable, en medida de lo posible, determinar la estructura más estable. En las siguientes tablas se compara la estabilidad de las geometrías optimizadas obtenidas a partir de los tres isómeros iniciales. La primera columna indica la simetría inicial, se muestran energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) para los diferentes isómeros junto con las energías relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) y las energías libres de Gibbs relativas al mínimo absoluto (ΔG_{tot}), energías relativas en kcal/mol.

	PBE/cc-pVDZ								
	S=0			S=1			S=2		
	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}
I_h	2.8	6.4	5.9	5.8	5.8	5.4	0.0	3.3	2.9
D_{2h}	4.7	8.3	-	8.4	8.4	ET(2)	0.1	3.4	ET(1)
C_{2v}	0	3.6	-	0	0	0	17.1	20.4	18.9



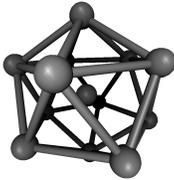


Tabla 6.1: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) y energías libres de Gibbs a 298 K relativas al mínimo absoluto (ΔG_{tot}).

La notación ET(X) indica que el estado correspondiente es un estado de transición, donde X es el número de frecuencias imaginarias resultantes del análisis vibracional. El guión en la columna ΔG_{tot} indica que el carácter del punto estacionario en cuestión está en duda debido a problemas de convergencia en el cálculo de las frecuencias a pesar de que la optimización geométrica sí convergió.

A nivel PBE/cc-pVDZ la geometría optimizada de menor energía corresponde a un triplete con estructura APC13, el triplete y quintuplete más estables se encuentran casi degenerados con estructuras APC22 e ICO respectivamente.

	PBE0/cc-pVDZ								
	S=0			S=1			S=2		
	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}
I_h	5.7	5.8	5.5	6.0	6.0	6.0	0	4.7	3.9
D_{2h}	0	0.2	0.6	6.3	6.3	6.4	0.2	4.8	ET(2)
C_{2v}	3.4	3.7	4.1	0	0	0	15.7	20.3	18.6

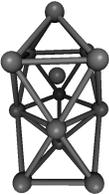
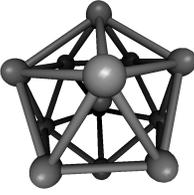




Tabla 6.2: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) y energías libres de Gibbs a 298 K relativas al mínimo absoluto (ΔG_{tot}).

A nivel PBE0/cc-pVDZ tanto el singulete como el triplete más estables están casi degenerados (0.2 kcal/mol) con una estructura APC13 y son los estados de menor energía, mientras que el quintuplete más estable (cuasi-icosaédrico) se encuentra a 4.7 kcal/mol del mínimo absoluto.

A nivel PBE/cc-pVTZ los tres estados de spin de menor energía están casi degenerados: singulete con estructura APC22, triplete con una estructura BCC muy deformada y quintuplete casi icosaédrico.

PBE/cc-pVTZ [kcal/mol]									
	S=0			S=1			S=2		
	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}
I_h	3.4	3.4	3.2	0.6	2.3	2.7	0.0	0.4	0
D_{2h}	4.7	4.7	-	0	2.2	-	0.2	0.6	-
C_{2v}	0.0	0.0	0.6	14.7	16.9	-	27.4	27.8	-

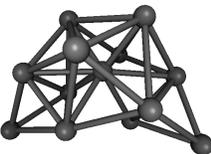
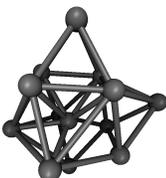
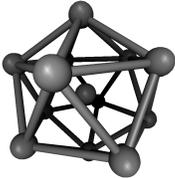




Tabla 6.3: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) y energías libres de Gibbs a 298 K relativas al mínimo absoluto (ΔG_{tot}).

PBE0/cc-pVTZ [kcal/mol]									
	S=0			S=1			S=2		
	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}	ΔE_S	ΔE_{tot}	ΔG_{tot}
I_h	6.8	6.8	5.8	6.8	7.0	6.0	0	5.7	4.7
D_{2h}	0	0	0.2	6.3	6.5	6.3	0.1	5.8	4.8
C_{2v}	3.8	3.8	3.6	0	0.2	0	14.4	20.1	-

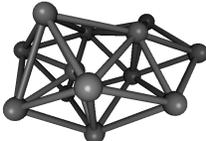
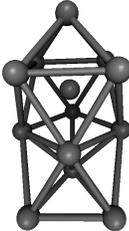
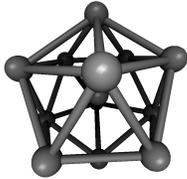




Tabla 6.4: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) y energías libres de Gibbs a 298 K relativas al mínimo absoluto (ΔG_{tot}).

A nivel PBE0/cc-pVTZ tanto el singulete como el triplete más estables están casi degenerados (0.2 kcal/mol), el primero tiene una estructura optimizada APC112 y el segundo una estructura APC13. El quintuplete más estable (cuasi-icosaédrico) se

encuentra a 4.7 kcal/mol del mínimo absoluto (singlete APC112).

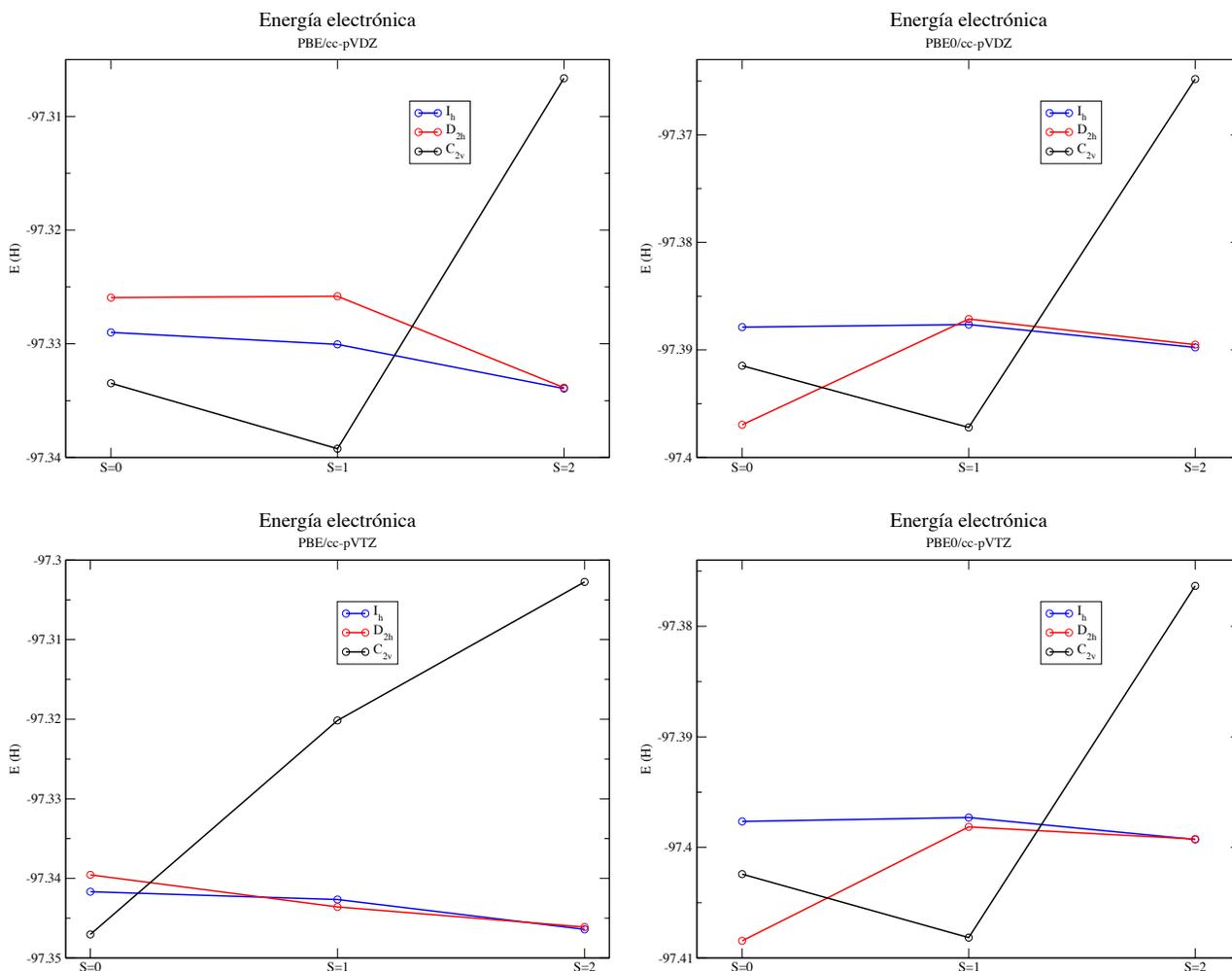


Figura 6.13: Comparación de las energías electrónicas para los diferentes isómeros a nivel DFT. No se muestran las gráficas para la base 6-31G.

6.2.2. CASSCF(n,m)

En esta sección se se compara la estabilidad de los tres isómeros a nivel CASSCF.

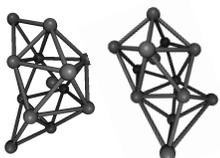
En las siguientes tablas se compara la estabilidad de los tres isómeros, la primera columna indica la geometría inicial, se muestran las energías electrónicas para los

diferentes isómeros junto con las energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) y energías relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}), energías electrónicas en Hartrees y energías relativas en kcal/mol.

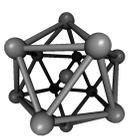
	CASSCF(8,8)/cc-pVDZ								
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-96.753335	1.8	1.8	-96.731775	0.4	15.3	-96.719487	0	23.0
D_{2h}	-96.752777	2.1	2.1	-96.725742	4.2	19.1	-96.715677	2.4	25.4
C_{2v}	-96.756146	0	0	-96.732406	0	14.9	-96.716189	2.1	25.1



APC4T → APC22



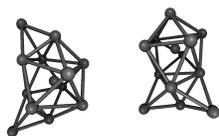
APC4T → APC22, ICO → AP13



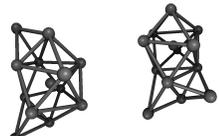
ICO → ICO

Tabla 6.5: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ.

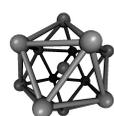
	CASSCF(8,8)/cc-pVTZ								
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-96.762854	0.6	0.6	-96.740959	0	14.3	-96.725565	0	24.0
D_{2h}	-96.76044	2.1	2.1	-96.732546	5.3	19.6	-96.722642	1.8	25.9
C_{2v}	-96.763818	0	0	-96.740539	0.26	14.6	-96.723583	1.24	25.2



APC4T → APC22, ICO → APC13



APC4T → APC22, ICO → APC13



ICO → ICO

Tabla 6.6: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSCF(8,8)/cc-pVTZ.

A nivel CASSCF(8,8)/cc-pVDZ la estructura optimizada de menor energía corresponde al singulete de la optimización del isómero con simetría inicial C_{2v} los singu-

letes restantes se encuentran 1.8-2.1 más arriba en energía. Para el triplete más estable se obtiene una cuasi-degeneración (0.4 kcal/mol) de las estructuras optimizadas partiendo de los isómeros con simetrías iniciales I_h y C_{2v} . El quintuplete más estable es para la estructura optimizada partiendo del isómero con simetría inicial I_h . Para estas estructuras de mínima energía el estado de spin con menor energía es el singulete seguido del triplete y con más alta energía el quintuplete, las diferencias de energía son 14.6 kcal/mol y 24 kcal/mol respectivamente. Para la base cc-pVTZ la situación es esencialmente la misma, a diferencia de que algunas diferencias de energía son menores e.g. las notables cuasi-degeneraciones de las geometrías optimizadas correspondientes a los isómeros con simetrías iniciales I_h y C_{2v} para los estados singulete y triplete. Estas cuasi-degeneraciones, como veremos en la próxima sección, corresponden a estructuras diferentes pero muy cercanas en energía. Esto hace necesario descartar métodos con un tratamiento modesto de la correlación electrónica para determinar la estabilidad relativa de estas estructuras.

	CASSCF(10,10)/cc-pVDZ								
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-96.743214	15.9	15.9	-96.742405	5.1	16.3	-96.743359	0	15.7
D_{2h}	-96.750222	11.4	11.4	-96.747094	2.1	13.4	-96.743336	0.0	15.8
C_{2v}	-96.768456	0	0	-96.750465	0	11.3	-96.725603	11.1	26.9

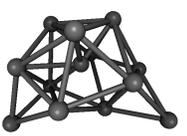
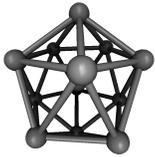




Tabla 6.7: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVDZ.

	CASSCF(10,10)/cc-pVTZ								
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-96.748619	21.2	21.2	-96.749112	6.2	20.9	-96.748726	0.6	21.1
D_{2h}	-96.782416	0	0	-96.749168	6.1	20.9	-96.74969	0	20.5
C_{2v}	-96.777075	3.3	3.3	-96.758938	0	14.8	-96.738082	7.3	27.8



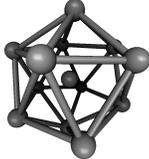
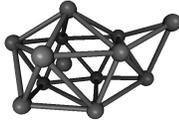
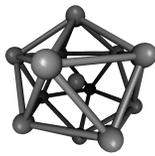


Tabla 6.8: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSCF(10,10)/cc-pVTZ.

A nivel CASSCF(10,10) las tres geometrías optimizadas de menor energía son independientes de la base, excepto para el singulete; para la base cc-pVDZ se predice como singulete más estable a la estructura APC22, mientras que para cc-pVTZ es la estructura APC13. El ordenamiento de dichos estados de spin es idéntico para ambas bases, esto es singulete como estado de menor energía, seguido del triplete y con más alta energía el estado quintuplete.

	CASSCF(12,12)/cc-pVDZ								
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-96.767503	11.79	11.79	-96.773501	0	8.03	-96.767523	0.23	11.78
D_{2h}	-96.786294	0	0	-96.766837	4.18	12.21	-96.767893	0	11.55
C_{2v}	-96.778583	4.84	4.84	-96.763793	6.09	14.12	-96.741784	16.38	27.93

A nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ las estructuras de menor energía para cada es-

tado de spin difieren considerablemente de las obtenidas con con CASSCF(8,8) y CASSCF(10,10) excepto para el quintuplete, el cual se mantiene cuasi-icosaédrico. Para el triplete la estructura energéticamente más favorable es APC13 mientras que para el triplete es la estructura con los átomos en un patrón 1-5-1-4-2. El ordenamiento de los estados de spin es el mismo que para los cálculos CASSCF anteriores pero con diferencias de energía menores.

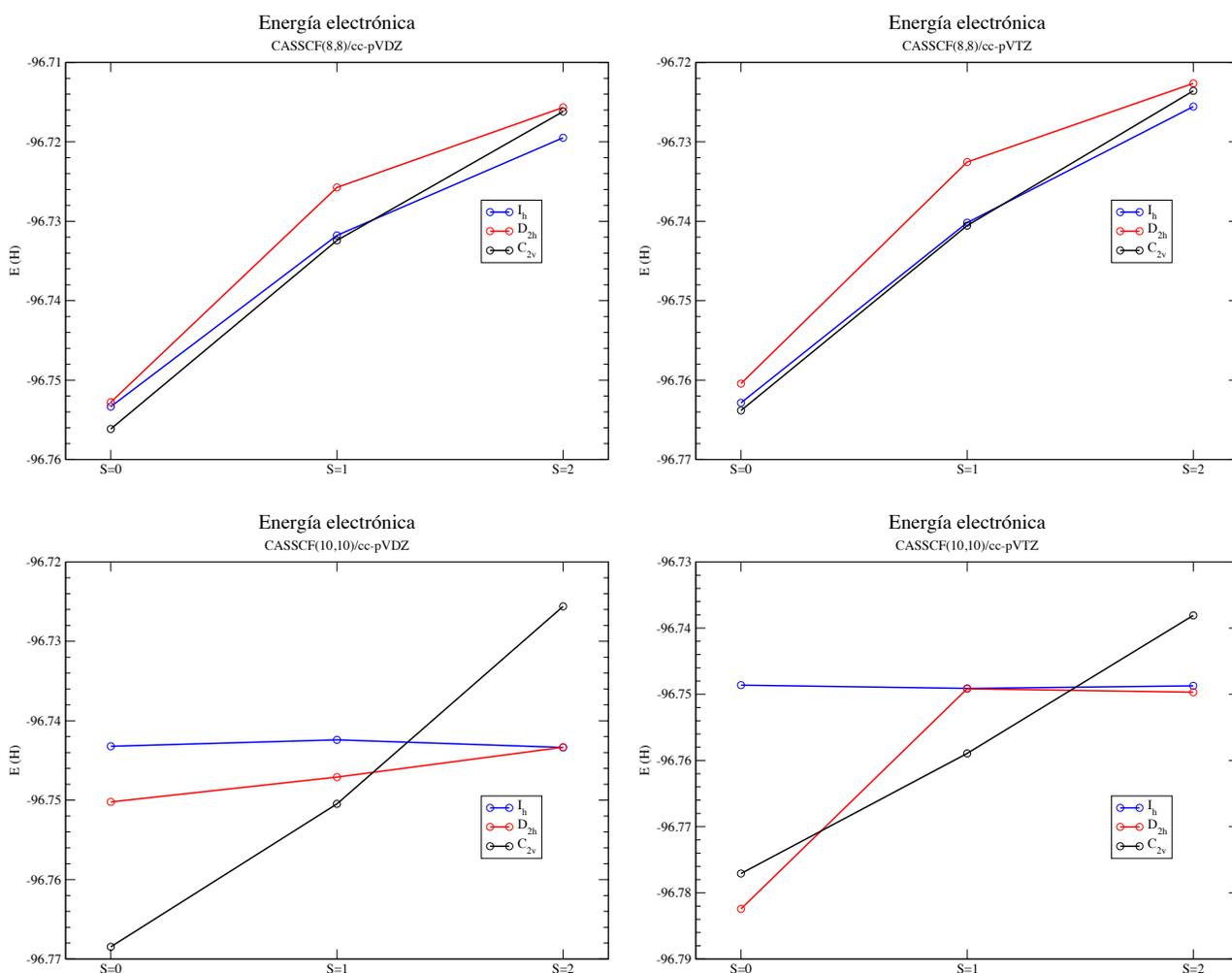
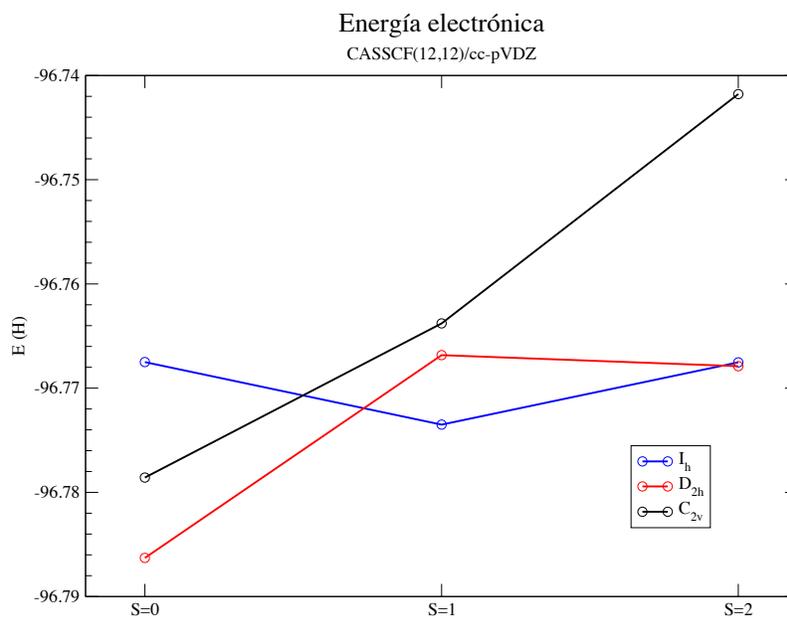


Figura 6.14: Comparación de las energías electrónicas para los diferentes isómeros a nivel CASSCF(8,8) y CASSCF(10,10).



6.2.3. Funciones de onda CASSCF(12,12)

Se muestran las funciones de onda para las estructuras de mínima energía a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ (ver tabla 6.19)

Tabla 6.9: Resultados del cálculo CASSCF(12,12)/cc-pVDZ para el estado singulete con geometría inicial BCC. Se muestran las primeras 12 configuraciones de mayor coeficiente IC y los números naturales de ocupación.

$D_{2h} \rightarrow$ APC13		S=0 (427350 Configuraciones)		cc-pVDZ	
Configuración	Coeficiente IC	Orb. act.	Ocupación		
36	0.8409837	1	1.9729100		
22166	-0.1037395	2	1.8982200		
66	-0.1001855	3	1.8760600		
27262	0.0958161	4	1.8854500		
117866	-0.0808276	5	1.8583700		
118353	0.0738801	6	1.8370200		
1	-0.0736993	7	0.1582680		
116895	0.0713366	8	0.1246830		
22366	-0.0705194	9	0.1177710		
118828	-0.0695781	10	0.1008350		
120	-0.0670380	11	0.0914680		
5778	-0.0660678	12	0.0789537		

29.27 % de la función de onda CASSCF(12,12) no está en el determinante de referencia.

Tabla 6.10: Resultados del cálculo CASSCF(12,12)/cc-pVDZ para el estado triplete con geometría inicial icosaédrica. Se muestran las primeras 12 configuraciones de mayor coeficiente IC y los números naturales de ocupación.

$I_h \rightarrow$ 1-5-1-4-2		S=1 (627264 Configuraciones)		cc-pVDZ	
Configuración	Coeficiente IC	Orb. act.	Ocupación		
3169	-0.8681839	1	1.9905600		
19011	-0.0925306	2	1.9602400		
205251	-0.0814240	3	1.8631000		
26142	-0.0739541	4	1.8571000		
207628	-0.0644211	5	1.8560500		
2413	0.0636661	6	1.0004400		
829	-0.0631213	7	0.9954680		
109337	-0.0608694	8	0.1150240		
202082	-0.0602246	9	0.1107710		
24557	-0.0600687	10	0.1084950		
110923	0.0558128	11	0.0919790		
105375	-0.0542296	12	0.0507686		

24.62 % de la función de onda CASSCF(12,12) no está en el determinante de referencia.

Tabla 6.11: Resultados del cálculo CASSCF(12,12)/cc-pVDZ para el estado quintuplete con geometría inicial del antiprisma cuadrado con cuatro tapas. Se muestran las primeras 12 configuraciones de mayor coeficiente IC y los números naturales de ocupación.

$D_{2h} \rightarrow$ ICO	S=2 (245025 Configuraciones)	cc-pVDZ	
Configuración	Coeficiente IC	Orbital	Ocupación
1	-0.8280491	1	1.959960
7592	-0.1572276	2	1.875940
1157	-0.1064571	3	1.875740
3964	0.0953734	4	1.847300
18812	-0.0933899	5	0.998794
4129	0.0918252	6	0.998326
2148	-0.0897957	7	0.988588
8089	-0.0876670	8	0.986794
63376	0.0803007	9	0.133417
1990	0.0754653	10	0.118480
2643	-0.0742769	11	0.116169
35648	0.0718395	12	0.100502

31.43 % de la función de onda CASSCF(12,12) no está en el determinante de referencia.

6.2.4. CASPT2(n,m)

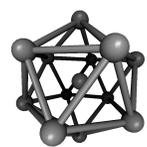
CASPT2(8,8)/cc-pVDZ									
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-96.923597	14.07	14.07	-96.90016	0	28.78	-96.875513	3.01	44.24
D_{2h}	-96.946017	0	0	-96.880906	12.08	40.86	-96.880311	0	41.23
C_{2v}	-96.895284	31.84	31.84	-96.857017	27.07	55.85	-96.829461	31.91	73.14
	BCC \rightarrow APC13			ICO \rightarrow APC13			BCC \rightarrow ICO		
									

Tabla 6.12: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASPT2(8,8)/cc-pVDZ.

CASPT2(8,8)/cc-pVTZ									
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-97.10662	15.16	15.16	-97.081404	0	30.98	-97.045213	7.53	53.69
D_{2h}	-97.130775	0	0	-97.060431	13.16	44.14	-97.057213	0	46.16
C_{2v}	-97.075133	34.92	34.92	-97.034354	29.52	60.51	-97.010267	29.46	75.62
	BCC \rightarrow APC13			ICO \rightarrow APC13			BCC \rightarrow ICO		

Tabla 6.13: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASSPT2(8,8)/cc-pVTZ.

Para CASPT2(8,8) i.e. al incluir la correlación dinámica mediante la corrección perturbacional a segundo orden a la función de onda CASSCF(8,8), las estructuras de menor energía cambian respecto a CASSF(8,8). Sin embargo se mantiene el ordenamiento; singlete como estado de menor energía, seguido del triplete y con más alta energía el quintuplete. Las diferencias de energía son mayores para CASPT2(8,8) que para CASSCF(8,8)

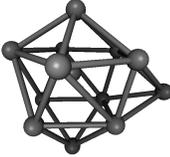
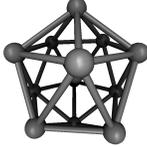
	CASPT2(10,10)/cc-pVDZ								
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-96.876174	21.39	21.39	-96.889695	4.15	12.9	-96.908356	0	1.19
D_{2h}	-96.910256	0	0	-96.896314	0	8.75	-96.908252	0.07	1.26
C_{2v}	-96.908403	1.16	1.16	-96.89208	2.66	11.41	-96.86763	25.56	26.75
	BCC \rightarrow APC13			BCC \rightarrow BCC			ICO \rightarrow ICO		
									

Tabla 6.14: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASPT2(10,10)/cc-pVDZ.

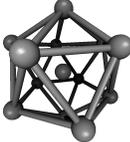
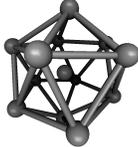
	CASPT2(10,10)/cc-pVTZ								
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-96.900572	22.7	22.7	-96.91357	2.72	14.55	-96.931454	0.08	3.33
D_{2h}	-96.936753	0	0	-96.917902	0	11.83	-96.931575	0	3.25
C_{2v}	-96.93496	1.12	1.13	-96.916728	0.74	12.57	-96.892997	24.21	27.46
	BCC \rightarrow APC13			BCC \rightarrow ICO			BCC \rightarrow ICO		
									

Tabla 6.15: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASPT2(10,10)/cc-pVTZ.

Para CASPT2(10,10) el ordenamiento de las estructuras de menor energía cambia respecto a CASSCF(10,10). Para ambas bases se obtiene singulete como estado base seguido del quintuplete y con más alta energía el triplete. Las diferencias de energía entre dichos estados de spin son mayores para la base cc-pVTZ que para

la base cc-pvDZ.

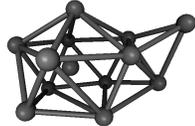
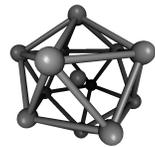
	CASPT2(12,12)/cc-pVDZ								
	S=0			S=1			S=2		
	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}	E	ΔE_S	ΔE_{tot}
I_h	-96.904862	9.26	9.26	-96.911701	0	4.97	-96.917248	0.03	1.49
D_{2h}	-96.919617	0	0	-96.906081	3.53	8.49	-96.917295	0	1.46
C_{2v}	-96.913565	3.8	3.8	-96.898012	8.59	13.56	-96.882894	21.59	23.04
	BCC \rightarrow APC13			ICO \rightarrow 1-5-1-4-2			BCC \rightarrow ICO		
									

Tabla 6.16: Energías relativas al mínimo de cada estado de spin (ΔE_S) junto con las energías electrónicas relativas al mínimo absoluto (ΔE_{tot}) para las optimizaciones a nivel CASPT2(12,12)/cc-pVDZ.

Las estructuras de menor energía para CASSCF(12,12)/cc-pVDZ son las mismas que para CASPT2(12,12)/cc-pVDZ. Además el ordenamiento cambia; El singulete se mantiene como estado base para ambos métodos pero para CASPT2(12,12) el triplete es el estado con más alta energía mientras que para CASSCF(12,12) el quintuplete es el estado de mayor energía. Las diferencias de energía obtenidas con CASPT2(12,12) son menores que las obtenidas con CASSCF(12,12), del orden de 1.96-4.97 para las estructuras de menor energía.

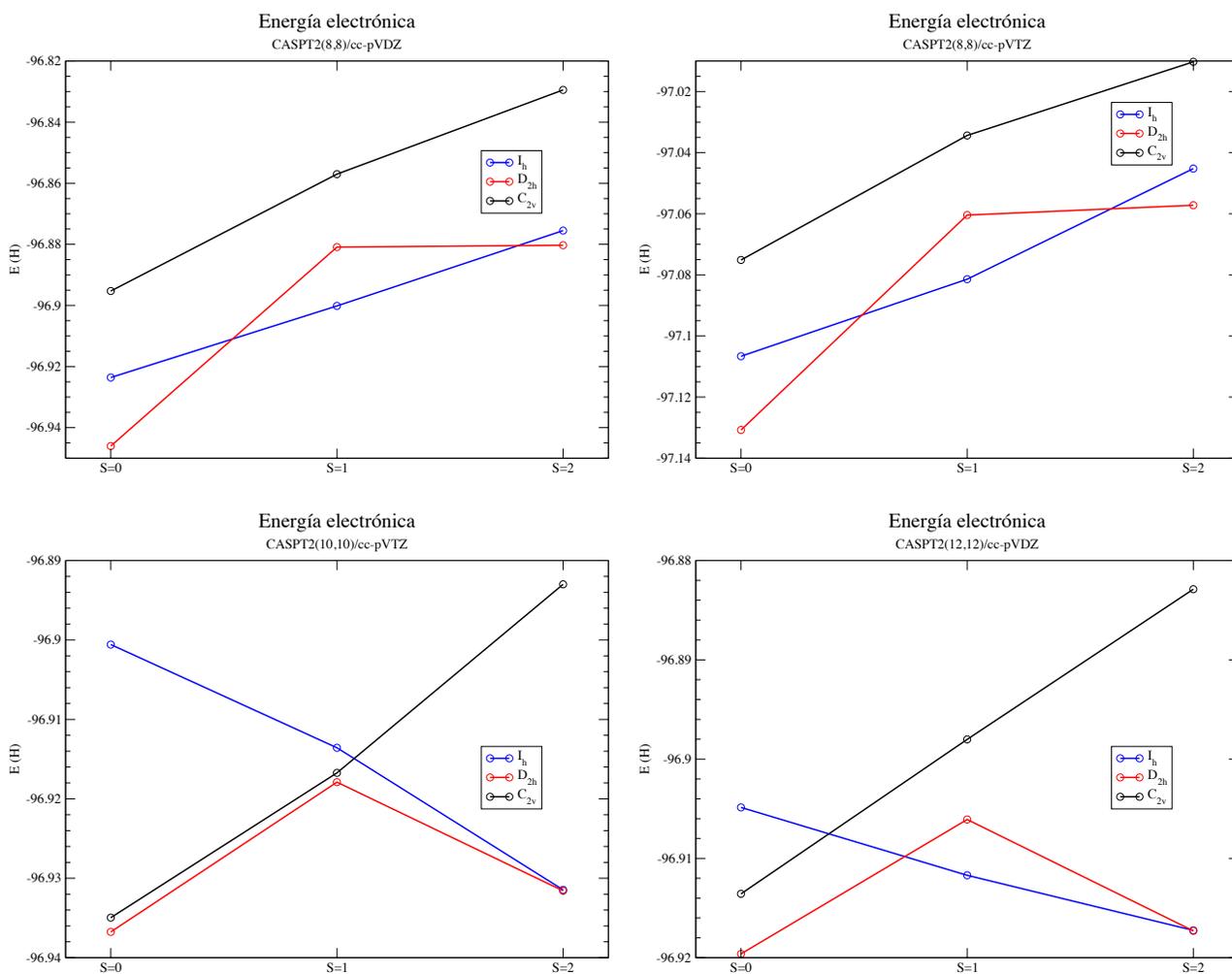


Figura 6.16: Comparación de las energías electrónicas para los diferentes isómeros a nivel CASPT2(8,8) y CASPT2(10,10).

6.3. Estructuras de mínima energía para cada estado de spin

De las secciones anteriores es claro que se obtiene una plétora de resultados y dado que las geometrías optimizadas cambian considerablemente de la conforma-

ción inicial, es conveniente analizar y concentrarnos sólo en las geometrías de menor energía para cada estado de spin. En las siguientes tablas se muestran las geometrías optimizadas de menor energía para cada estado de spin junto con las energías relativas (kcal/mol) respecto al mínimo absoluto, también se muestra el isómero inicial X_0 y el tipo de conformación final X_f con la notación $X_0 \rightarrow X_f$.

6.3.1. DFT:PBE,PBE0

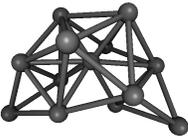
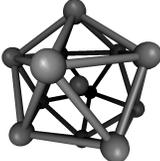
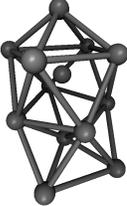
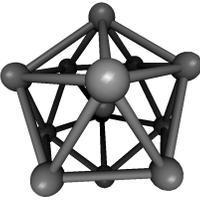
Estructuras de mínima energía (cc-pVDZ)			[kcal/mol]
	S=0	S=1	S=2
PBE	APC4T(C_{2v}) \rightarrow APC22	APC4T(C_{2v}) \rightarrow APC13	ICO(I_h) \rightarrow ICO
			
ΔE	3.61	0	3.32
PBE0	BCC(D_{2h}) \rightarrow APC13	APC4T(C_{2v}) \rightarrow APC13	ICO(I_h) \rightarrow ICO
			
ΔE	0.16	0	4.67

Tabla 6.17: Estructuras de mínima energía a nivel DFT/cc-pVDZ.

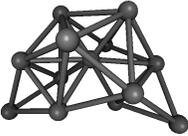
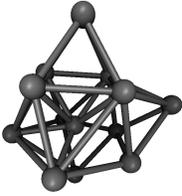
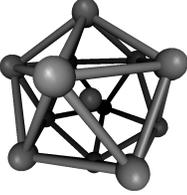
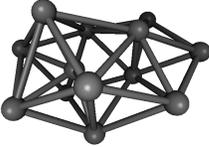
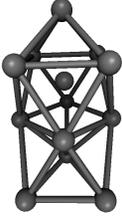
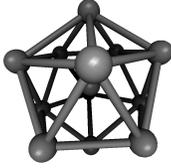
Estructuras de mínima energía (cc-pVTZ) [kcal/mol]			
	S=0	S=1	S=2
PBE	APC4T(C_{2v}) → APC22	BCC(D_{2h}) → BCCd	ICO(I_h) → ICO
			
ΔE	0	2.17	0.4
PBE0	BCC(D_{2h}) → BP	APC4T(C_{2v}) → APC13	ICO(I_h) → ICO
			
ΔE	0	0.18	5.75

Tabla 6.18: Estructuras de mínima energía a nivel DFT/cc-pVTZ.

6.3.2. CASSCF(n,m)

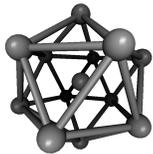
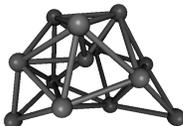
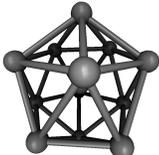
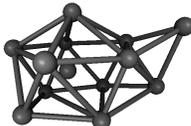
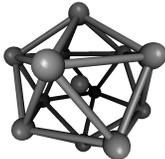
Estructuras de mínima energía (cc-pVDZ) [kcal/mol]			
	S=0	S=1	S=2
CASSCF(8,8)	APC4T(C_{2v}) → APC22	BCC(C_{2v}) → APC22	ICO(I_h) → ICO
			
ΔE	0	14.9	23.09
CASSCF(10,10)	APC4T(C_{2v}) → APC22	BCC(C_{2v}) → APC22	ICO(I_h) → ICO
			
ΔE	0	11.29	15.75
CASSCF(12,12)	BCC(D_{2h}) → APC13	ICO(I_h) → 1-5-1-4-2	BCC(D_{2h}) → ICO
			
ΔE	0	8.03	11.55

Tabla 6.19: Estructuras de mínima energía a nivel CASSCF(m,m)/cc-pVDZ; m=8,10,12.

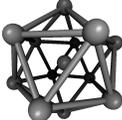
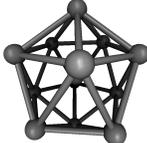
Estructuras de mínima energía (cc-pVTZ) [kcal/mol]			
	S=0	S=1	S=2
CASSCF(8,8)	APC4T(C_{2v}) → APC22	ICO(I_h) → APC13	ICO(I_h) → ICO
			
ΔE	0	14.34	24.0
CASSCF(10,10)	BCC(D_{2h}) → APC22	APC4T(C_{2v}) → APC22	BCC(D_{2h}) → ICO
			
ΔE	0	14.73	20.54

Tabla 6.20: Estructuras de mínima energía a nivel CASSCF(m,m)/cc-pVTZ; m=8,10.

6.3.3. CASPT2(n,m)

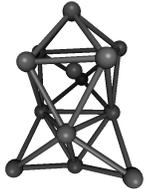
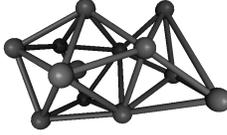
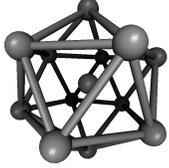
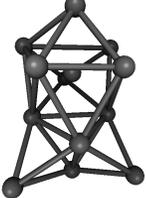
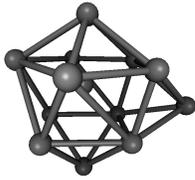
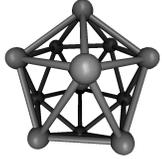
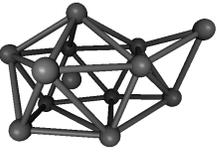
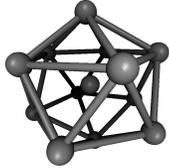
Estructuras de mínima energía (cc-pVDZ) [kcal/mol]			
	S=0	S=1	S=2
CASPT2(8,8)	BCC(D _{2h}) → APC13	ICO(I _h) → APC13	BCC(D _{2h}) → ICO
			
ΔE	0	28.76	41.23
CASPT2(10,10)	BCC(D _{2h}) → APC13	BCC(D _{2h}) → BCC	ICO(I _h) → ICO
			
ΔE	0	11.29	15.75
CASPT2(12,12)	BCC(D _{2h}) → APC13	ICO(I _h) → 1-5-1-4-2	BCC(D _{2h}) → ICO
			
ΔE	0	4.97	1.46

Tabla 6.21: Estructuras de mínima energía a nivel CASPT2(m,m)/cc-pVDZ; m=8,10,12.

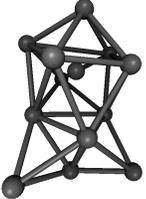
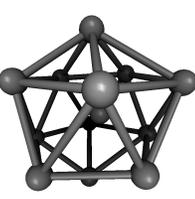
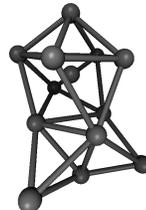
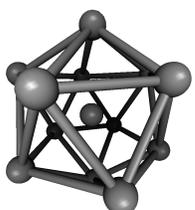
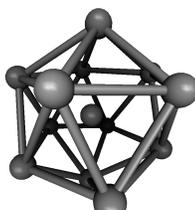
Estructuras de mínima energía (cc-pVTZ) [kcal/mol]			
	S=0	S=1	S=2
CASPT2(8,8)	BCC(D _{2h}) → APC13	ICO(C _{2v}) → APC13	BCC(D _{2h}) → ICO
			
ΔE	0	30.98	53.69
CASPT2(10,10)	BCC(D _{2h}) → APC13	BCC(D _{2h}) → ICO	BCC(D _{2h}) → ICO
			
ΔE	0	11.83	3.25

Tabla 6.22: Estructuras de mínima energía a nivel CASPT2(m,m)/cc-pVTZ; m=8,10.

6.4. Análisis de carga NBO

En esta sección se muestran la distribución de carga por átomo para las estructuras de menor energía a nivel DFT con la base cc-pVTZ (ver tabla 6.18). Se comparan las distribuciones de carga de acuerdo a cada funcional empleado para las optimizaciones. Se empleó el análisis poblacional NBO. Sólo se muestran resultados con la base cc-pVTZ. Al final de esta sección se muestra también el análisis de carga para CASSCF(12,12)/cc-pVDZ.

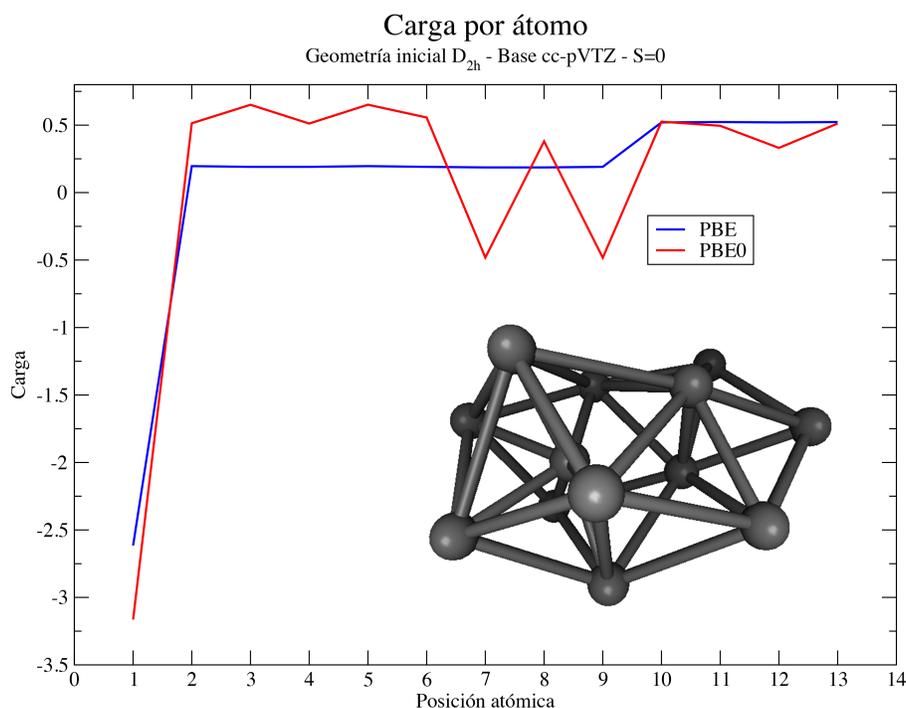


Figura 6.17: Análisis de carga NBO para el singulete más estable a nivel PBE0/cc-pVTZ. Se muestra la distribución de carga para ambos funcionales (PBE Y PBE0).

A nivel DFT con la base cc-pVTZ para la optimización del isómero D_{2h} correspondiente al estado singulete el análisis poblacional NBO predice la carga distribuida en un cascarón para los dos funcionales empleados; para el funcional GGA PBE el primer átomo central tiene una gran carga negativa (~ -2.6) mientras que los demás átomos se distribuyen en un cascaron con carga positiva, para el funcional híbrido PBE0 el átomo central tiene también una gran carga negativa (~ -2.6) mientras los demás átomos tienen una carga postiva del orden de $-0.5-0.5$.

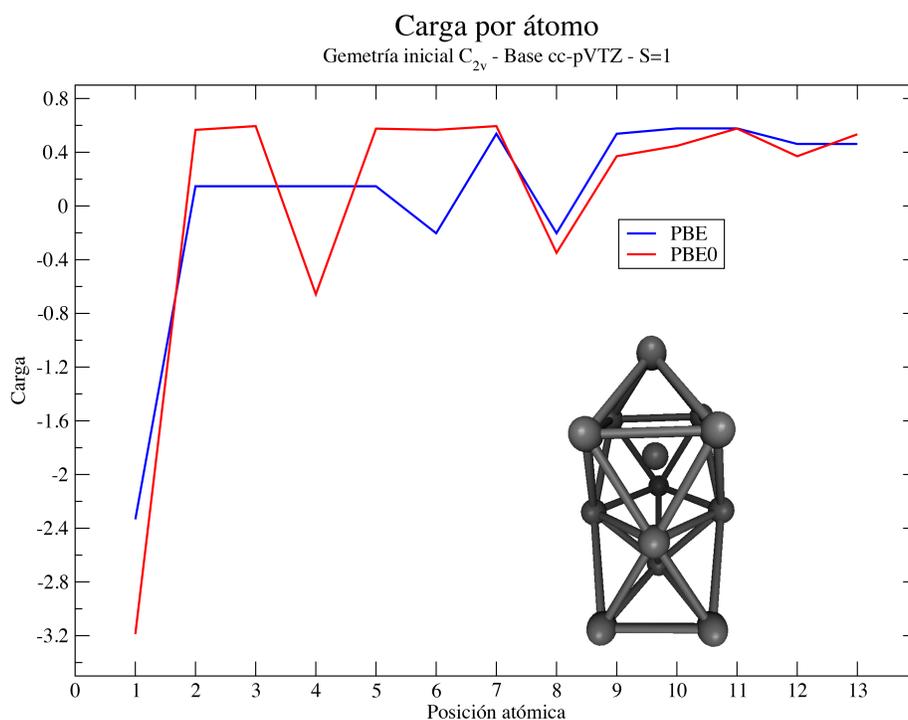


Figura 6.18: Análisis de carga NBO para el triplete más estable a nivel PBE0/cc-pVTZ. Se muestra la distribución de carga para ambos funcionales (PBE Y PBE0).

El análisis NBO para la optimización del isómero C_{2v} correspondiente al triplete predice una distribución de carga dependiente del funcional. Para PBE se predice al átomo central con una gran carga negativa (~ -2.3) y los otros 12 átomos con una carga del orden de $-0.2-0.5$. Para el funcional híbrido PBE0 se predice al átomo central con una gran carga negativa (~ -2.9) y los otros 12 átomos con una carga del orden de $-0.6-0.5$.

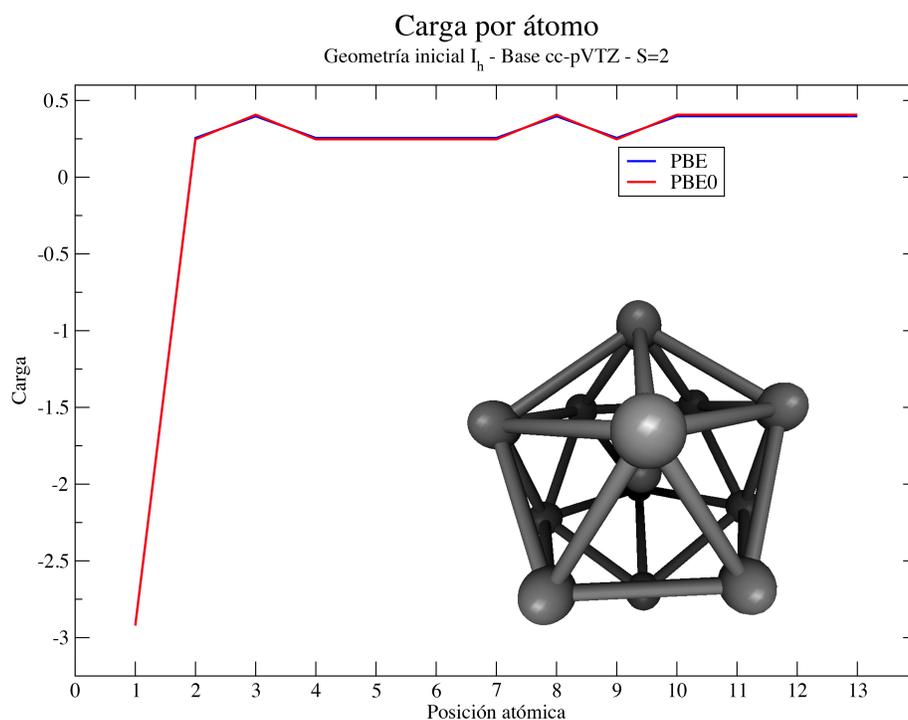


Figura 6.19: Análisis de carga NBO para el quintuplete más estable a nivel PBE0/cc-pVTZ. Se muestra la distribución de carga para ambos funcionales (PBE Y PBE0).

Para el isómero con simetría inicial I_h para el estado quintuplete el análisis poblacional NBO predice al primer átomo central con una gran carga negativa (~ -2.9) y los 12 átomos restantes con carga positiva en una distribución un tanto uniforme. Esta distribución es independiente del funcional y de la base atómica.

6.4.1. Análisis de carga utilizando la densidad CASSCF(12,12)

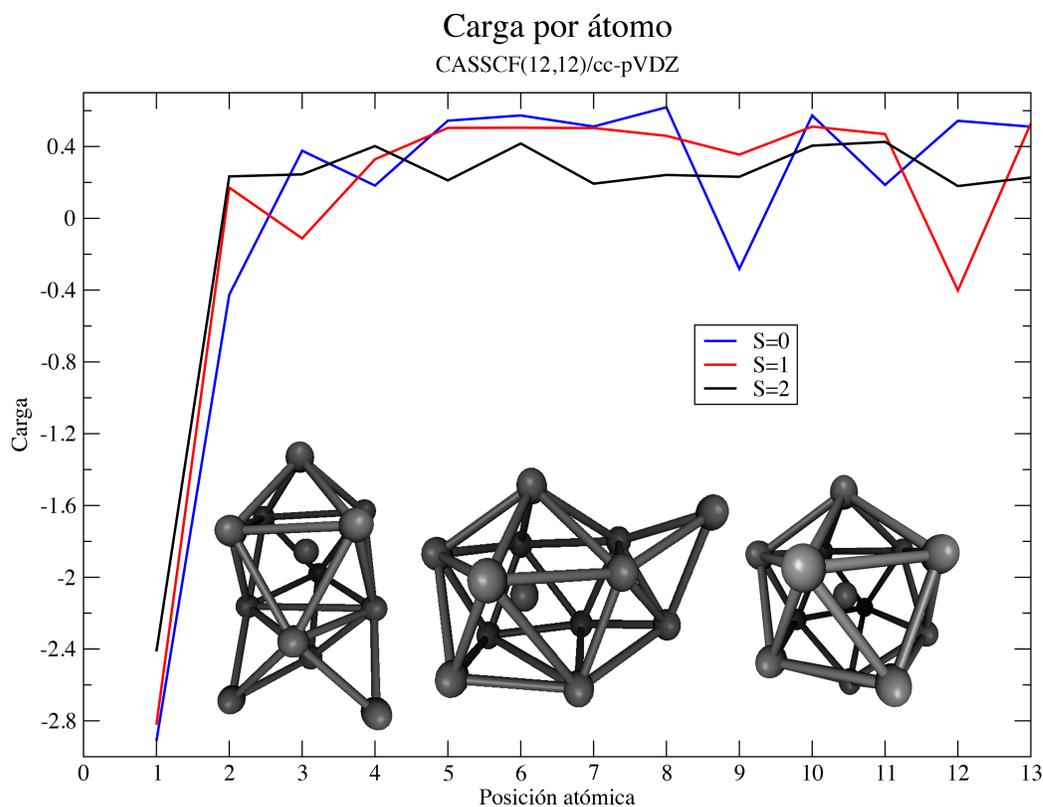
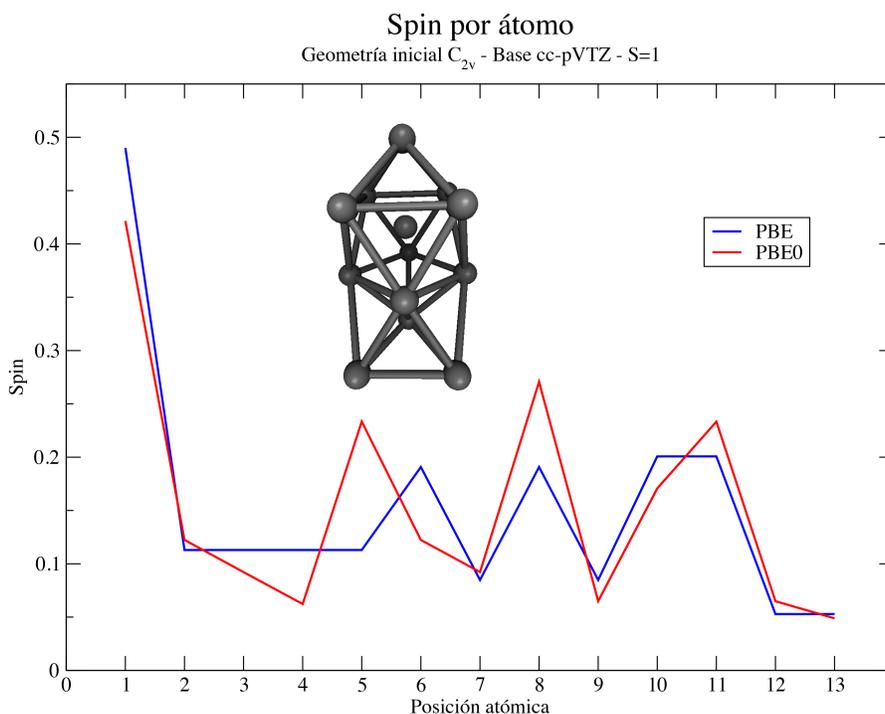


Figura 6.20: Análisis de carga NBO para los tres estados de spin más bajos en energía a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ.

6.5. Análisis de Spin Mulliken:DFT

Se muestra la distribución de spin por átomo para las estructuras de menor energía a nivel DFT con la base cc-pVTZ (ver tabla 6.18). Se comparan las distribuciones de spin de acuerdo a cada funcional empleado para las optimizaciones. Se empleó el análisis poblacional de Mulliken. En las gráficas se toma 1/2 como la unidad por lo que el estado quintuplete corresponde a $S=4*(1/2)$.



(a) Análisis de spin (Mulliken) para el triplete más estable a nivel PBE0/cc-pVTZ. Se muestra la distribución de spin para ambos funcionales (PBE Y PBE0).

El análisis de spin para el triplete con el funcional PBE0 predice el átomo central con spin ~ 0.42 y los 12 átomos restantes con spin entre 0.26-0.5 mientras que con el funcional PBE se obtiene el átomo central con spin ~ 0.42 y los 12 átomos restantes con spin del orden de 0.19-0.5.

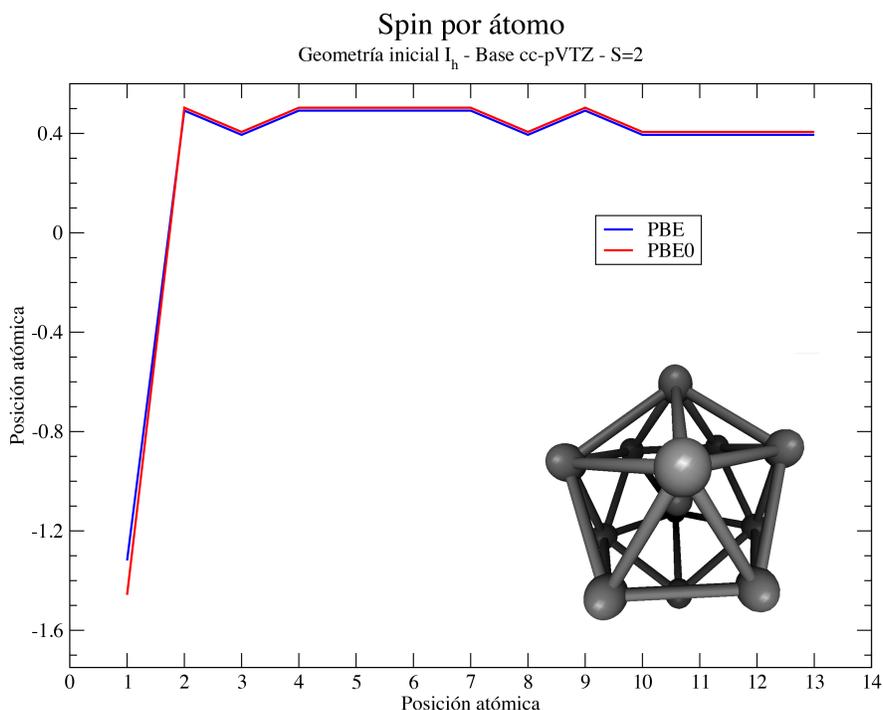
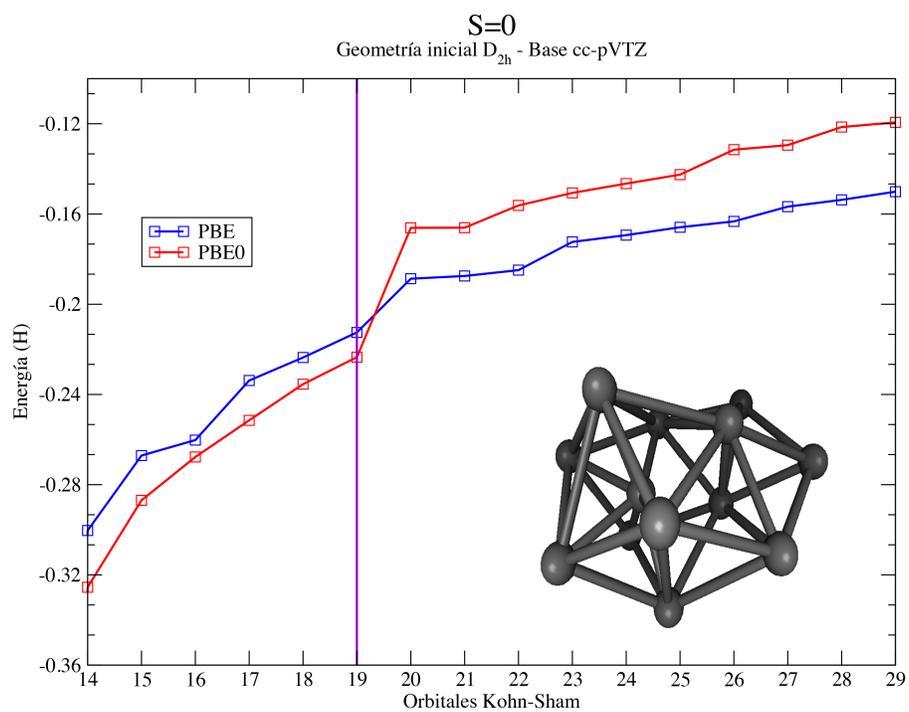


Figura 6.22: Análisis de spin (Mulliken) para el quintuplete más estable a nivel PBE0/cc-pVTZ. Se muestra la distribución de spin para ambos funcionales (PBE Y PBE0).

Para el estado quintuplete de la optimización con geometría inicial icosaédrica el análisis de spin predice un exceso de electrones con spin beta para el átomo central (~ 1.3) y una distribución alpha uniforme para los 12 átomos restantes, independientemente del funcional.

6.6. Energía de los orbitales Kohn-Sham

En esta sección se muestran las energías de los orbitales Kohn-Sham para los tres estados de spin de menor energía a nivel PBE0/cc-pVTZ.



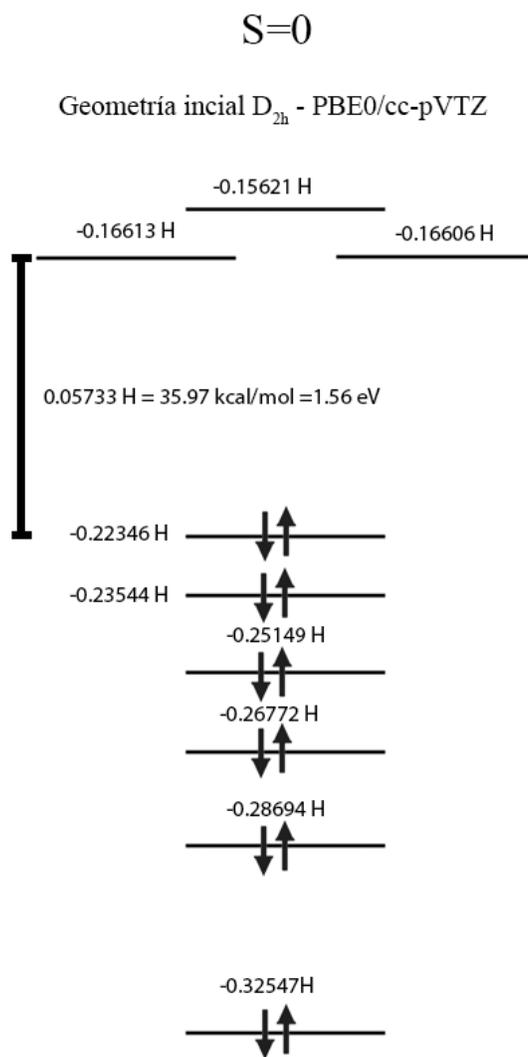
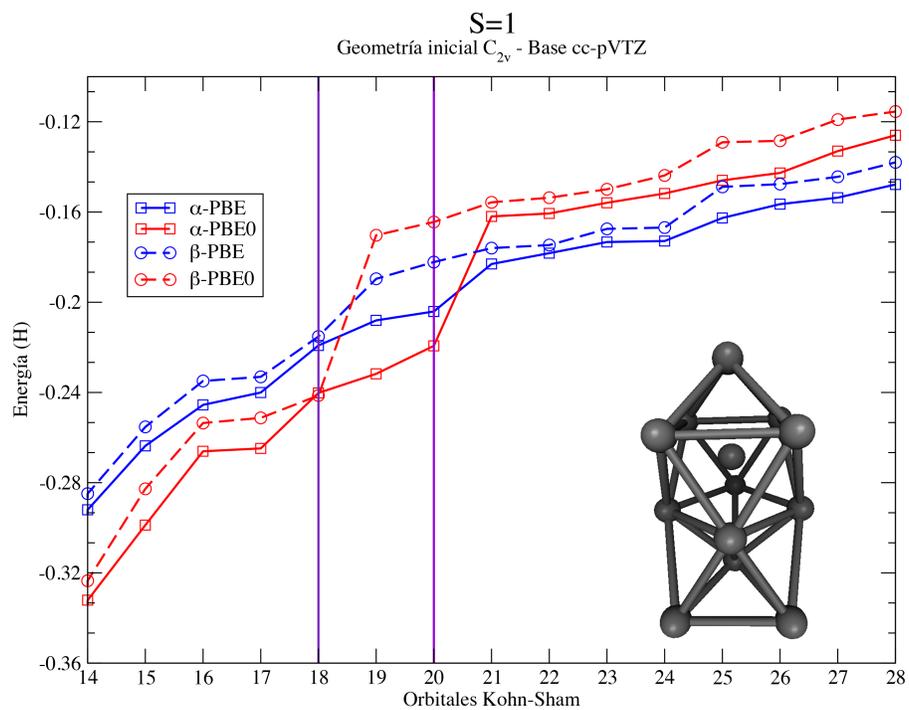


Figura 6.24: Energía de los orbitales ocupados más altos en energía del cúmulo Li_{13}^+ para el estado singulete con geometría inicial del isómero APC4T. Orbitales obtenidos a nivel PBE0/cc-pVTZ.

La brecha prohibida para esta geometría optimizada a nivel PBE0/cc-pVTZ es 1.56 eV.



$$S=1$$

Geometría inicial C_{2v} - PBE0/cc-pVTZ

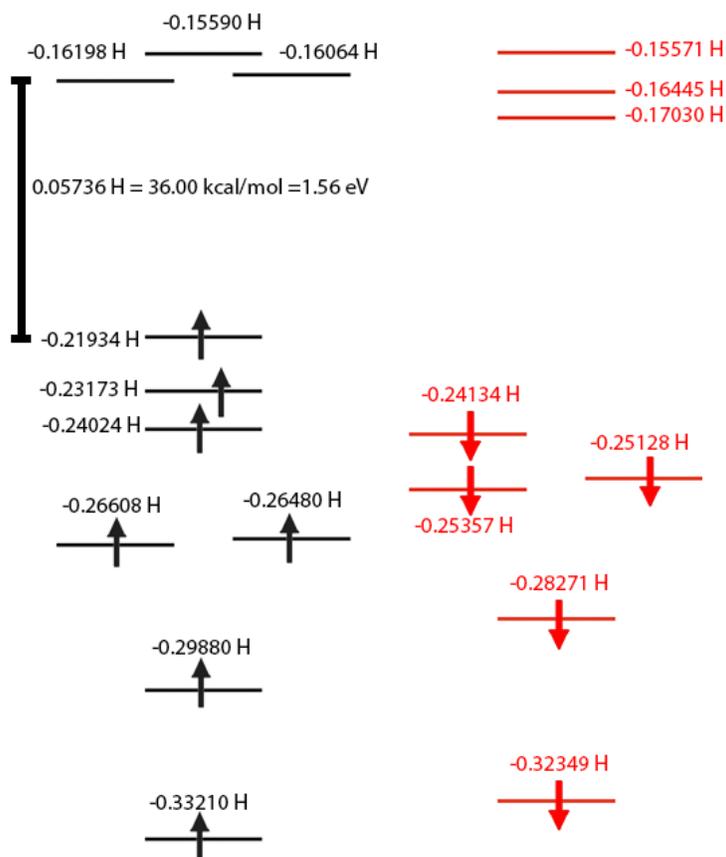
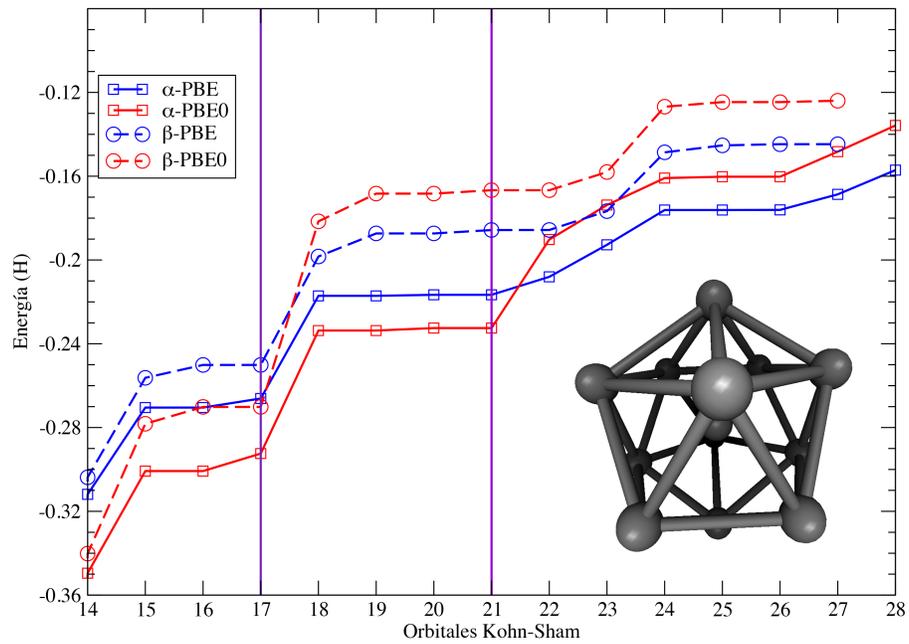


Figura 6.26: Energía de los orbitales ocupados más altos en energía del cúmulo Li_{13}^+ para el estado triplete con geometría inicial del isómero APC4T. Orbitales obtenidos a nivel PBE0/cc-pVTZ.

La brecha prohibida para esta geometría optimizada a nivel PBE0/cc-pVTZ es 1.56 eV.

S=2
Geometría inicial I_h - Base cc-pVTZ



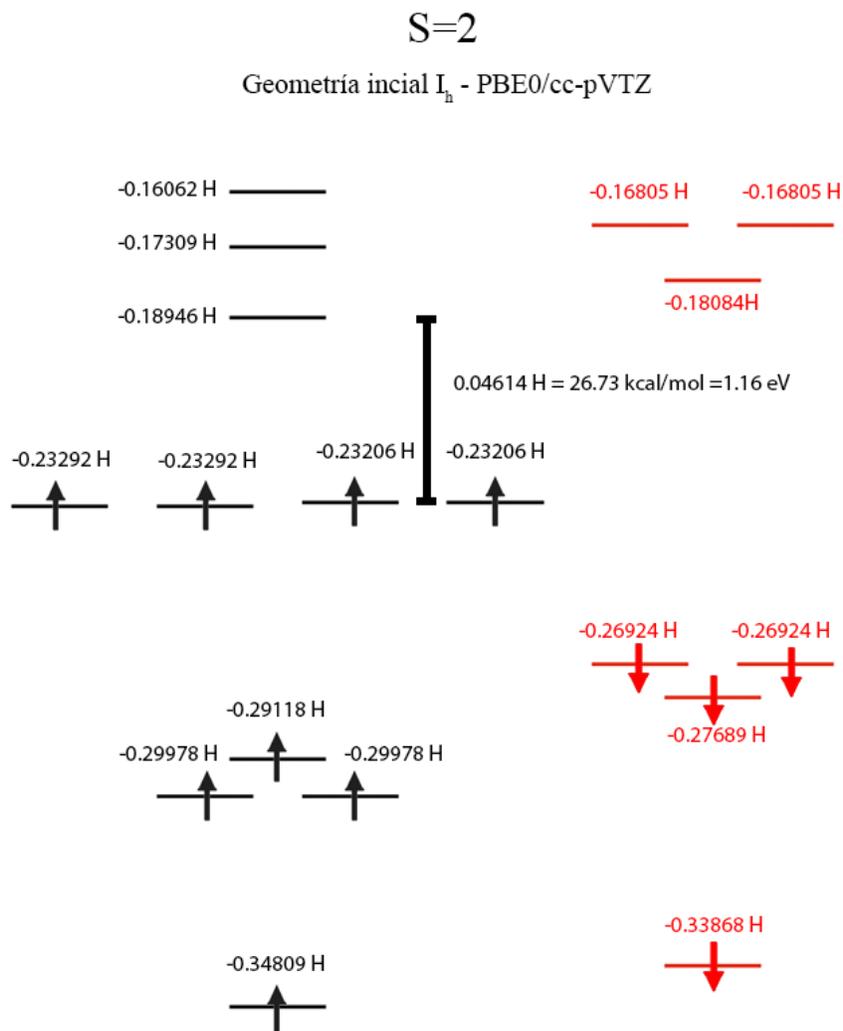


Figura 6.28: Energía de los orbitales ocupados más altos en energía del cúmulo Li_{13}^+ para el estado quintuplete con geometría inicial icosaédrica. Orbitales obtenidos a nivel PBE0/cc-pVTZ.

La brecha prohibida para esta geometría optimizada a nivel PBE0/cc-pVTZ es 1.15 eV.

6.7. Energías de enlace por átomo (Experimentos vs. Teoría)

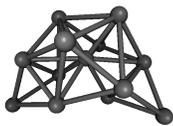
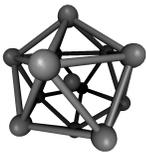
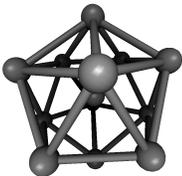
Energías de enlace por átomo (DFT/cc-pVDZ)			
	S=0	S=1	S=2
PBE	APC4T(C_{2v}) → APC22	APC4T(C_{2v}) → APC13	ICO(I_h) → ICO
			
E_b/N (eV)	1.16	1.17	1.16
PBE0	BCC(D_{2h}) → APC13	APC4T(C_{2v}) → APC13	ICO(I_h) → ICO
			
E_b/N (eV)	1.13	1.13	1.12
Experimento[60]		1.18	

Tabla 6.23: Energías de enlace por átomo a nivel DFT/cc-pVDZ.

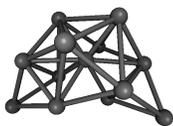
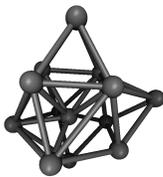
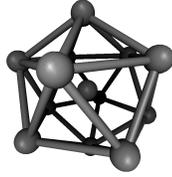
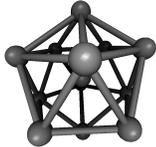
Energías de enlace por átomo (DFT/cc-pVTZ)			
	S=0	S=1	S=2
PBE	APC4T(C_{2v}) → APC22	BCC(D_{2h}) → BCCd	ICO(I_h) → ICO
			
E_b/N (eV)	1.17	1.16	1.17
PBE0	BCC(D_{2h}) → BP	APC4T(C_{2v}) → APC13	ICO(I_h) → ICO
			
E_b/N (eV)	1.15	1.15	1.13
Experimento[60]		1.18	

Tabla 6.24: Energías de enlace por átomo a nivel DFT/cc-pVTZ.

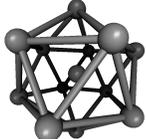
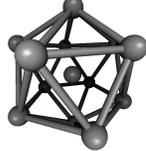
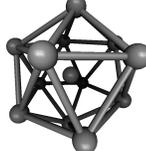
Energías de enlace por átomo (cc-pVTZ)			
	S=0	S=1	S=2
CASSCF(10,10)	BCC(D_{2h}) → APC13	APC4T(C_{2v}) → APC22	BCC(D_{2h}) → ICO
			
E_b/N (eV)	0.74	0.69	0.67
CASPT2(10,10)	BCC(D_{2h}) → APC13	BCC(D_{2h}) → ICO	ICO(I_h) → ICO
			
E_b/N (eV)	0.69	0.65	0.68
Experimento[60]		1.18	

Tabla 6.25: Energías de enlace por átomo para CASSCF(10,10)/cc-pVTZ y CASPT2(10,10)/cc-pVTZ.

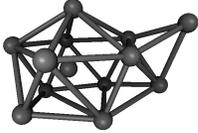
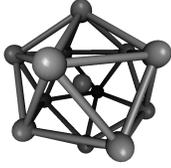
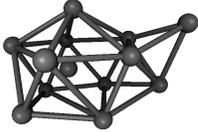
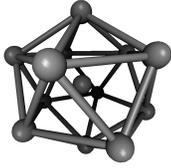
Energías de enlace por átomo (cc-pVDZ)			
	S=0	S=1	S=2
CASSCF(12,12)	BCC(D _{2h}) → APC13	ICO(I _h) → 1-5-1-4-2	BCC(D _{2h}) → ICO
			
E_b/N (eV)	0.75	0.72	0.71
CASPT2(12,12)	BCC(D _{2h}) → APC13	ICO(I _h) → 1-5-1-4-2	BCC(D _{2h}) → ICO
			
E_b/N (eV)	1.03	1.01	1.02
Experimento[60]		1.18	

Tabla 6.26: Energías de enlace por átomo para CASSCF(12,12)/cc-pVDZ y CASPT2(12,12)/cc-pVDZ.

6.8. Potencial de ionización (Experimentos vs. DFT)

Parece ser que el estado base del cúmulo neutro Li_{13} consiste en una estructura icosaédrica con estado de spin sextuplete $S=(5/2)$ [21, 25, 61]. Se optimizó la estructura icosaédrica del cúmulo neutro Li_{13} a nivel DFT PBE0/cc-pVTZ. Para poder calcular el potencial de ionización vertical se retiró un electrón del HOMO del cúmulo neutro y se realizó un cálculo *single-point* i.e. sin re-optimizar la estructura, y así obtener la energía electrónica del cúmulo Li_{13}^+ con la estructura del cúmulo neutro. Para calcular el potencial de ionización adiabático es necesario conocer el mínimo global de la superficie de energía potencial del cúmulo catiónico Li_{13}^+ , nuestra mejor

aproximación a este punto es el mínimo absoluto de nuestros resultados a este nivel de teoría.

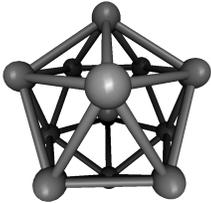
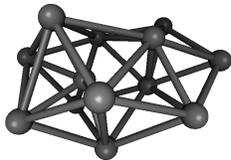
Potencial de ionización PBE0/cc-pVTZ (eV)	
Li_{13} $S=5/2$	Li_{13}^+ $S=0$
	
Adiabático	4.04
Vertical	4.36
Experimento[62]	3.29 ± 0.07

Tabla 6.27: Potenciales de ionización a nivel PBE0/cc-pVTZ.

Energía electrónica CASSCF(12,12)/cc-pVDZ

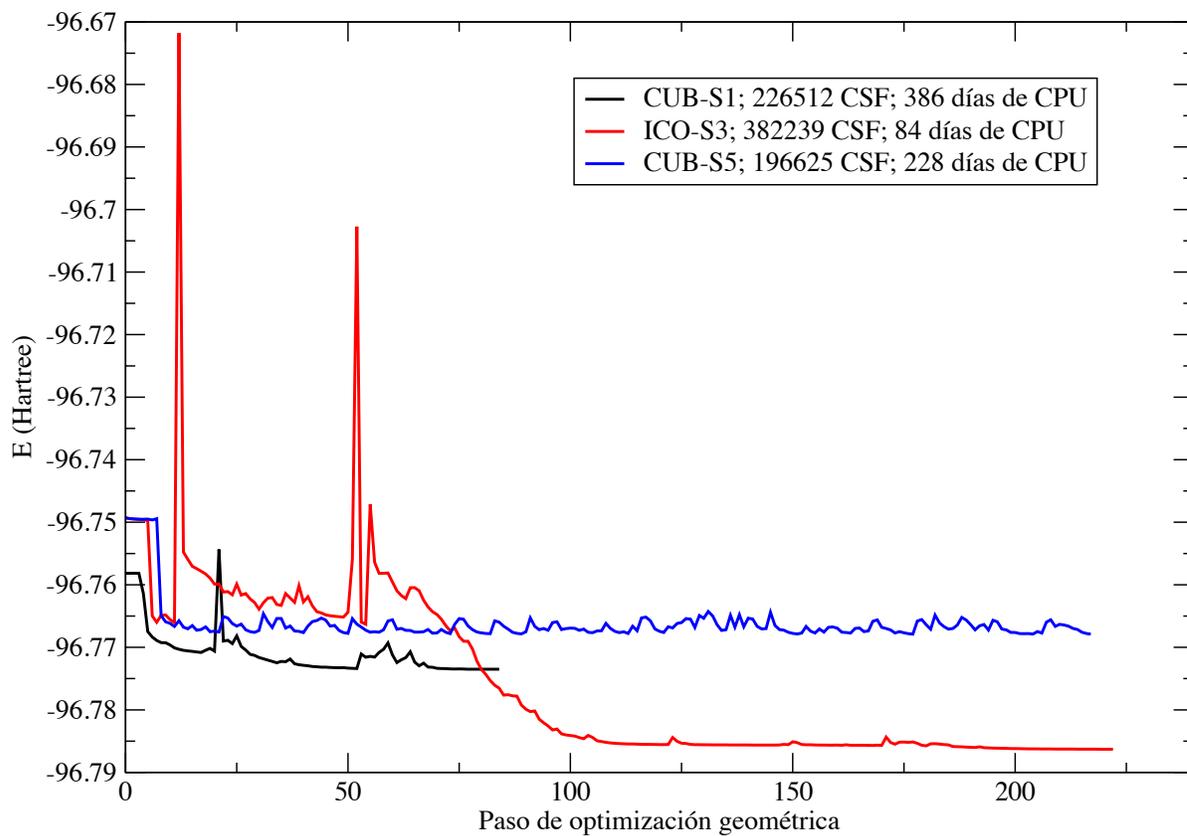


Figura 6.29: Pasos de optimización geométrica para a nivel CASSCF(12,12)/cc-pVDZ. Optimizaciones de menor energía para cada estado de spin.

6.9. DFT vs. *ab initio*

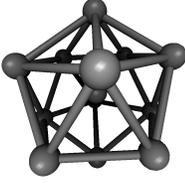
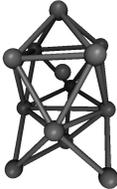
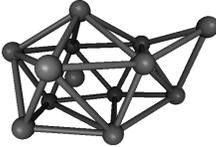
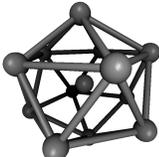
	cc-pVDZ [kcal/mol]		
	S=0	S=1	S=2
	ΔE	ΔE	ΔE
PBE0	0.16	0	4.67
			
Tiempo CPU(Días)	1	<1	<1
CASPT2(12,12)	0	4.97	1.46
			
Tiempo CPU(Días)	487 + 7	87 + 6	228 + 5

Tabla 6.28: Comparación de los resultados CASPT2(12,12) y DFT(PBE0) con la base cc-pVDZ para los tres estados de spin más bajos en energía.

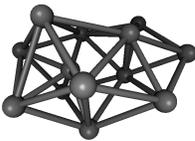
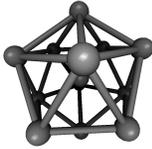
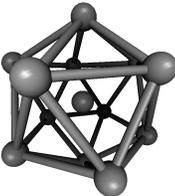
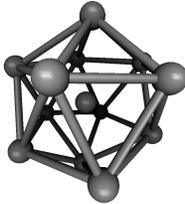
	cc-pVTZ [kcal/mol]		
	S=0	S=1	S=2
PBE0 (ΔE)	0	0.18	5.75
			
Tiempo CPU(Días)	10	22	3
CASPT2(10,10) (ΔE)	0	11.83	3.25
			
Tiempo CPU(Días)	158 + 2	17 + 5	54 + 5

Tabla 6.29: Comparación de los resultados CASPT2(10,10) y DFT(PBE0) con la base cc-pVTZ para los tres estados de spin más bajos en energía.

Capítulo 7

Conclusiones

- Para la descripción DFT (GGA e híbrida) tanto el isómero más estable como el carácter de los puntos estacionarios de los diferentes isómeros y estados de spin dependen fuertemente del funcional y de la base utilizados.
- Las diferencias de energía a nivel DFT entre los diferentes estados de spin para las optimizaciones con geometría iniciales I_h , D_{2h} y C_{2v} son del orden de 0.2-3.2 kcal/mol, 1.2-7.0 kcal/mol y 2.1-20.4 kcal/mol respectivamente.
- El análisis de las funciones de onda CASSCF(8,8), CASSCF(10,10) y CASSCF(12,12) demostró el carácter altamente multi-referencial del sistema. Para todos los estados de spin.
- El carácter multi-referencial se ve reflejado en los coeficientes de IC. El porcentaje de la función de onda CASSCF que no está en el determinante de referencia para los estados singulete, triplete y quintuplete más estables es

29.27 %, 24.62 % y 31.43 %.

- A nivel CASSCF no se pudo determinar el carácter de los puntos estacionarios debido a problemas de convergencia en el cálculo de las frecuencias.
- Tanto para PBE0 como para CASSCF las geometrías optimizadas difieren considerablemente de las conformaciones iniciales de cada isómero, excepto para el estado quintuplete del isómero con simetría inicial I_h , el cual se mantuvo cuasi-icosaédrico en casi todas las optimizaciones.
- Las diferencias sustanciales tanto en energías relativas como en estructuras de mínima energía al aumentar el tamaño del espacio activo del CASSCF(n,m) demuestran que la contribución de la correlación no-dinámica es esencial para determinar, tanto la estructura del estado base como la estabilidad relativa de los diferentes estados de spin del cúmulo Li_{13}^+ .
- La inclusión de los efectos de correlación dinámica a través del método CASPT2(n,m) resultó ser decisiva. Estos efectos modifican de manera fundamental la jerarquía de la estabilidad relativa de los diferentes estados de spin respecto a la descripción obtenida a nivel CASSCF(n,m).
- Para $S=0$ y $S=1$ se obtuvieron dos geometrías optimizadas (antiprismas cuadrados) de más baja energía que la geometría icosaédrica. Esto demuestra que la estructura de menor energía del cúmulo Li_{13}^+ difiere considerablemente de la estructura icosaédrica del estado base ($S=5/2$) del cúmulo neutro[21, 25,

61].

- Con el nivel más alto de teoría considerado en este trabajo i.e. CASPT2(12,12)/cc-pVDZ se obtiene al singulete con una estructura APC13 como estado base, seguido del quintuplete con estructura cuasi-icosaédrica 1.4 kcal/mol mas arriba; el triplete se encuentra a 5.0 kcal/mol del singulete, con una estructura un tanto amorfa, con los átomos en un patrón 1-5-1-4-2.
- Los cálculos CASPT2(12,12)/cc-pVTZ, basados en el espacio activo ideal de valencia con la base de mejor calidad utilizada en este trabajo, resultaron impracticables.
- Las energías de enlace por átomo predichas por la DFT concuerdan satisfactoriamente con el experimento, independientemente del funcional y de la base (sin tomar en cuenta los resultados de la base 6-31G).
- Las energías de enlace por átomo predichas a nivel CASPT2(12,12) demuestran que la correlación no-dinámica recuperada al tomar en cuenta la referencia CASSCF(12,12) es insuficiente.

Bibliografía

- (1) Dinh, P. M.; Reinhard, P.-G. y Suraud, E., *An introduction to cluster science*; John Wiley & Sons: 2013.
- (2) De Heer, W. A. *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65*, 611.
- (3) Mie, G. *Ann. Phys.(Leipzig)* **1908**, *25*, 377-452.
- (4) Ashman, C; Khanna, S. y Pederson, M. *Chemical physics letters* **2002**, *351*, 289-294.
- (5) Kornath, A.; Kaufmann, A.; Zoermer, A. y Ludwig, R. *The Journal of chemical physics* **2003**, *118*, 6957-6963.
- (6) Jena, P. *The journal of physical chemistry letters* **2013**, *4*, 1432-1442.
- (7) Russell, D. H. y Teo, B. K. *Journal of Cluster Science* **1990**, *1*, 1-2.
- (8) Galchenko, M.; Black, A.; Heymann, L. y Klinke, C. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1900684.
- (9) Fang, H. y Jena, P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, *114*, 11046-11051.

- (10) Voβloh, C y Micklitz, H *Nanostructured Materials* **1995**, 6, 815-818.
- (11) Service, R. F. Small clusters hit the big time, 1996.
- (12) Khanna, S. N. y Castleman, A. W., *Quantum phenomena in clusters and nanostructures*; Springer Science & Business Media: 2013.
- (13) Khanna, S. y Jena, P *Physical Review B* **1995**, 51, 13705.
- (14) Castleman Jr, A. y Khanna, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 2664-2675.
- (15) Temelso, B. y Sherrill, C. D. *Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 064315.
- (16) Fantucci, P; Polezzo, S; Bonačić-Koutecký, V y Koutecký, J *The Journal of Chemical Physics* **1990**, 92, 6645-6654.
- (17) Boustani, I; Pewestorf, W; Fantucci, P; Bonačić-Koutecký, V y Koutecký, J *Physical Review B* **1987**, 35, 9437.
- (18) Rao, B.; Jena, P y Manninen, M *Physical Review B* **1985**, 32, 477.
- (19) Martins, J. L.; Car, R. y Buttet, J. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, 78, 5646-5655.
- (20) Kawai, R.; Tombrello, J. F. y Weare, J. H. *Physical Review A* **1994**, 49, 4236.
- (21) Fournier, R. *The Journal of chemical physics* **2001**, 115, 2165-2177.
- (22) Sung, M.-W.; Kawai, R. y Weare, J. H. *Physical review letters* **1994**, 73, 3552.

- (23) Méndez, C. E. B. Estudios ab initio y de la teoría de funcionales de la densidad de los primeros tres estados magnéticos del cúmulo Li_{55}^+ , Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2019.
- (24) Solís, A. R. Estudio comparativo de la estabilidad y efectos no aditivos en los cúmulos Cu_3 y Ag_3 a nivel de interacción de configuraciones, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 1986.
- (25) Gardet, G.; Rogemond, F. y Chermette, H. *The Journal of chemical physics* **1996**, *105*, 9933-9947.
- (26) Chang, C. y Chou, M. *Physical review letters* **2004**, *93*, 133401.
- (27) Hsing, C.; Ríos, P. L.; Needs, R. y Wei, C. *Physical Review B* **2013**, *88*, 165412.
- (28) Bonacic-Koutecky, V.; Fantucci, P. y Koutecky, J. *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 1035-1108.
- (29) Szabo, A. y Ostlund, N. S., *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*; Courier Corporation: 2012.
- (30) Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*; John wiley & sons: 2017.
- (31) Roothaan, C. C. J. *Reviews of modern physics* **1951**, *23*, 69.
- (32) Boys, S. F. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1950**, *200*, 542-554.
- (33) Löwdin, P.-O. *Advances in chemical physics* **1958**, 207-322.

- (34) Benavides-Riveros, C. L.; Lathiotakis, N. N. y Marques, M. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 12655-12664.
- (35) Ramos-Cordoba, E.; Salvador, P. y Matito, E. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 24015-24023.
- (36) Rossi, E.; Bendazzoli, G. L.; Evangelisti, S. y Maynau, D. *Chemical physics letters* **1999**, *310*, 530-536.
- (37) Almora-Díaz, C. X.; Ramírez-Solís, A. y Bunge, C. F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 4953-4964.
- (38) Dunning, T. y Hay, P. *Modern Theoretical Chemistry*, edited by HF Schaefer, 1977.
- (39) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Si, P. E. y col. *Chemical Physics* **1980**, *48*, 157-173.
- (40) Møller, C. y Plesset, M. S. *Physical review* **1934**, *46*, 618.
- (41) Hohenberg, P. y Kohn, W. *Physical review* **1964**, *136*, B864.
- (42) Kohn, W. y Sham, L. J. *Physical review* **1965**, *140*, A1133.
- (43) Levy, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1979**, *76*, 6062-6065.
- (44) Dirac, P. A. en *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930; vol. 26, págs. 376-385.
- (45) Harris, J y Jones, R. *Journal of Physics F: Metal Physics* **1974**, *4*, 1170.
- (46) Foresman, J. B. y Frisch, A. **1996**.
- (47) Dill, J. D. y Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *62*, 2921-2923.

- (48) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R. y Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650-654.
- (49) Moran, D.; Simmonett, A. C.; Leach, F. E.; Allen, W. D.; Schleyer, P. v. R. y Schaefer, H. F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9342-9343.
- (50) Dunning Jr, T. H. *The Journal of chemical physics* **1989**, *90*, 1007-1023.
- (51) Perdew, J. P.; Burke, K. y Ernzerhof, M. *Physical review letters* **1996**, *77*, 3865.
- (52) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M. y Burke, K. *The Journal of chemical physics* **1996**, *105*, 9982-9985.
- (53) Jahn, H. A. y Teller, E. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **1937**, *161*, 220-235.
- (54) Garland, D. y Lindsay, D. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *78*, 2813-2816.
- (55) Howard, J.; Sutcliffe, R y Mile, B *Chemical physics letters* **1984**, *112*, 84-86.
- (56) Gerber, W. H. y Schumacher, E. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *69*, 1692-1703.
- (57) Ramírez-Solís, A; Novaro, O y Ruiz, M. *Physical Review B* **1987**, *35*, 4082.
- (58) Ramírez-Solis, A; Daudey, J.; Novaro, O y Ruiz, M. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **1990**, *15*, 71-78.
- (59) McQuarrie, D. A. y Simon, J. D., *Molecular thermodynamics*, 1999.
- (60) Bréchnignac, C; Busch, H; Cahuzac, P. y Leygnier, J *The Journal of chemical physics* **1994**, *101*, 6992-7002.

- (61) Pacchioni, G. y Koutecký, J. *The Journal of chemical physics* **1984**, *81*, 3588-3593.
- (62) Dugourd, P.; Rayane, D; Labastie, P; Vezin, B; Chevaleyre, J y Broyer, M *Chemical physics letters* **1992**, *197*, 433-437.