



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“Estructura y dinámica dependientes del espín: cúmulos de
oxígeno molecular”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA

PRESENTA:

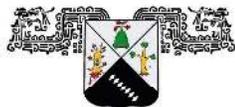
Laura Beatriz Castro Gómez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Ramón Hernández Lamonedá

CUERNAVACA, MORELOS

Noviembre, 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Control Escolar de Licenciatura



VOTOS DE APROBATORIOS

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

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **CASTRO GOMEZ LAURA BEATRIZ** con número de matrícula **20164000910** cuyo título es:

“Estructura y dinámica dependientes del espín: cúmulos de oxígeno molecular”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA**.

Cuernavaca, Mor a 17 de noviembre del 2021

Atentamente
Por una universidad culta

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

DR. ALEJANDRO RAMÍREZ SOLÍS
DRA. CERCIS MORERA BOADO
DR. RAMÓN HERNÁNDEZ LAMONEDA
DR. MINNHUY HỒ NGUYEN
DR. ANTONIO GAMBOA SUÁREZ

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

CERCIS MORERA BOADO | Fecha:2021-11-17 10:03:50 | Firmante

k1CfsMnq17v/KKv+cj9NyRiC6dN3dmnsxHSz2Z3+s2cZMu5b6dDNstMEUZc5bTXIEFobR+ZeylfuywbA1G4mZKhYDvkQO4zsbuQly0LyS2T9lhPaMf0On0TMTNC0rw//eI4Vi0I3Ei8oKSMHBARjUe4Ly8/bavEhEKEEqvA/TbjC+PYegbZn7iXwTbNeCP9/SoffQ2vUdvZd/gizaX4Ja6MU2DqkQPX0LLYA4mHtizQnGiwZMtmzbb1BcazyQSR12ZQFFWQqvub7d5BkZC yNXwHxYZBLvGoxDxomesL4X2cirj78FQW6iGD+vUF5CMs4IIOAonMpG9kU2zOuAEyAVKg==

MINHUY HO NGUYEN | Fecha:2021-11-17 10:20:21 | Firmante

O6ZNRng1MIB8vJj0iFmSisnrPmWbHoQBHL05xXIzeRV1oZ/hnHr7L7YdbRvdj1rqkrwzXWnBQ6DAQPbDXFQvdySNKLE1VLI++g1KD1pMhQvNpCHFwnwayY0Nad0uITfqtWTci7TFMFhSo0hCY5GqtbBBS1ohnOIGUump+NXLDHXtDN46leklZcy0rxtFKKKW2BqxGOBIDYSN5h6PhB0Lm8FtTTkbda+k5HlpCv2KZaZAGjwVXSMDssSUSDOiq0lme2GIV6LkH4ZudZj8lw+G3ZV8vAPro6dMezil+GNaLS4A6W+BQNBKn2UN+TWXjVsKmhFYvha9CIVxtAC8fa9A==

RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2021-11-17 12:22:11 | Firmante

ZWINE2jDOKpZ04mHy2YUgZQYevs8prR82mdFLM3AIM3jcVJmqfh7Kiy5CHUkMqxKcYDQqN7SVi5I3W7X2bDaDD7JJE01GntKlyEZz6VPA9LGBHwnZNYOvHTIxMcdfhwy+/Ec8YYNuijuzoqrdujlcw4yUoA6HYGL8bsLoI3CoiJglH0KCCij2pNeSLJC8F5v9qqWqp/7VqDoQiPO+EjQcFk2BROpWl3/d1hePfWgY9Un4tEw4cTjr8DJTxujvRqg3vmQNkerhJHGgJhGmZv+g7W8U2ITRPzanBvDnB4vc5WaqvgbENZHnm2BuGaCFOR4JD8U2Gh279FRFwXkAIPA==

ANTONIO GAMBOA SUAREZ | Fecha:2021-11-17 13:04:17 | Firmante

PKNX7EeEiUig148U0PYo8TJ9CncDQcxCAFBARaCNjQcmrjrtiRHYi/IQYSqvwq3izcorDZsdqkp3HVXMzKdHy4/1V5z8ZzQCYV39a9YhQi4oChfJGqqUmrvmHG70oAyqCM5t/rMr064KoQDGGGh2sYUIR4AySOvAO9eTFpAc+fRHNIvGLBKUHvMJKbOr37CLVw3qnf3IOVW5dYkSgv8z+s92SDOaxvdlgTI447bhrjVXBE6E/r7h3mmSdhyTjMsA1npWg2chMndY YjYtanyhWHlhd+W0Wz5i+OjMdAyBCWlftQ4OtfSce8dEIFOMFhVYLRZvAR7+/k9P97yfi/ppg==

ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS | Fecha:2021-11-17 21:47:50 | Firmante

c/QeeaSu9Pp7/wm6rHbJRRJ538vldloQ/hfbkv4lNNdYlqTkrRgeXiwO1x9MU3hjUOhJCzW/DaGiXMIcCy4+psW/6zZAsyHnwWoykyvczXGBuFOPIVYbisU4KVvWklzM243ToF2weNXNwkU6BOn7HEWGYdNrQzxlWskxinpDzBM93uuMSGDnrADuPVxMbVDebTmDxkcYa7zUcL+kPwUY7XizoNlIMtuHsNU8izMqlydAuuqEDJQKRGEVNBd9GIRXJAnWi7OUHs1NCmiFrKxWsl4H7MKn5vSAAhxXFvqLcJHlryuvEkIkYkja8Tr+neAwvdWVKLERzMAZz+7ErCUQ==

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



RijXPDNUF

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/3lwar7Vcr1BoGsbrUhlTq94iZy37tNUj>



Agradecimientos

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Al equipo de supercómputo del Centro de Investigaciones Químicas

A CONACYT por el apoyo económico con la beca de ayudante de investigador SNI nivel III, durante el periodo octubre 2020 a septiembre 2021.

Lugar de elaboración

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Centro de Investigaciones Químicas

Presentaciones

Congreso virtual #LatinXChem septiembre 2020. Presentación de póster del tema de tesis.

Presentación de póster en evento conmemorativo por el 25 aniversario del CIQ.

Congreso virtual #LatinXChem septiembre 2021. Presentación de póster del tema de tesis.

Índice general

Resumen	9
Introducción	10
1 Planteamiento del problema	12
1.1 Justificación	12
1.2 Hipótesis	12
1.3 Objetivos	13
1.3.1 Objetivo general	13
1.3.2 Objetivos específicos	13
2 Fundamentación Teórica	14
2.1 Antecedentes	14
2.1.1 Dímero de oxígeno	14
2.1.2 Trímero de oxígeno	19
2.1.3 Cúmulos de mayor tamaño	20
2.2 Marco Teórico	21
2.2.1 Ecuación de valores propios	21
2.2.2 Eigenvalores y Eigenvectores	21
2.2.3 Operadores Hermitianos	22
2.2.4 Ecuación de Schrödinger	22
2.2.5 Aproximación de Born-Oppenheimer	23
2.2.6 Operadores en forma matricial	24

2.2.7	Diagonalización del Hamiltoniano- Solución a la Ecuación de Schrödinger en forma matricial	25
2.2.8	Momento angular	27
2.2.9	Acoplamiento de espín	29
2.2.10	Hamiltoniano del sistema	32
2.2.11	Superficie de Energía Potencial	32
2.2.12	Optimización	33
2.2.13	Matriz Hessiana	34
2.2.14	Frecuencias y modos normales de vibración	35
2.2.15	Intersecciones de superficies	37
2.2.16	Potencial de interacción de muchos cuerpos	37
2.2.17	Sistemas de coordenadas	38
3	Metodología	39
3.1	Potencial de interacción entre dos moléculas de oxígeno	39
3.2	Potencial de interacción del trímero de oxígeno	41
3.3	Matrices de espín para el trímero	43
3.4	Implementación computacional	45
3.4.1	Potencial	46
3.4.2	Espín	46
3.4.3	Asignación de estados	47
3.5	Optimización	48
3.6	Frecuencias y modos normales de vibración	49
3.7	Intersecciones cónicas	50
4	Resultados y discusión	52
4.1	Optimizaciones	52
4.1.1	$S = 3$	52
4.1.2	$S = 2$	54
4.1.3	$S = 1$	55

4.1.4	$S = 0$	57
4.2	Frecuencias vibracionales	59
4.3	Intersecciones cónicas	63
Conclusiones		66
Perspectivas		67
Bibliografía		68

Índice de figuras

2.1	Geometrías L, H, X, T, con ángulos $(\theta_a, \theta_b, \phi)$	17
2.2	Coordenadas internas de Jacobi entre dos moléculas de oxígeno.	38
4.1	Estructuras de mínima energía para el septuplete	53
4.2	Estructuras de mínima energía para los quintupletes	55
4.3	Estructuras de mínima energía para los tripletes	57
4.4	Estructura de mínima energía para el singulete	58
4.5	Estados triplete 1, 2 y 3 para geometría D_{3h}	64
4.6	Efecto de Jahn Teller para los tripletes	65

Índice de tablas

3.1	Posibles casos en la construcción del potencial de interacción	43
4.1	Geometría de las estructuras optimizadas para el septuplete	53
4.2	Geometría de las estructuras optimizadas para los quintupletes	54
4.3	Geometría de las estructuras optimizadas para los tripletes	56
4.4	Geometría de la estructura optimizada para el singulete	58
4.5	Frecuencias de los 3 mínimos encontrados para el septuplete en cm^{-1}	60
4.6	Frecuencias de los 2 mínimos encontrados para los quintupletes en cm^{-1}	60
4.7	Frecuencias para los 4 mínimos encontrados para los tripletes en cm^{-1}	61
4.8	Frecuencias del mínimo encontrado para el singulete en cm^{-1}	61
4.9	Energías del pozo, energías de punto cero(<i>zpe</i>) y energías corregidas para los mínimos encontrados	62

Resumen

El estudio de cúmulos de oxígeno molecular está motivado por las notorias características de estos sistemas de capa abierta débilmente ligados, las cuales representan un reto para la descripción y caracterización de las interacciones de espín y de potencial, debido a la presencia de estados electrónicos de baja energía, así como al acoplamiento entre el espín de las moléculas involucradas.

Mediante la elaboración de este proyecto se estudió al trímero de oxígeno molecular, haciendo especial énfasis en los distintos estados posibles del espín, que se acopla de tal manera que da origen a un septuplete, dos quintupletes, tres tripletes y un singulete. Se describió de manera satisfactoria el potencial de interacción del cúmulo mediante la aproximación por pares, que desde estudios anteriores resultó ser efectiva para esta clase de sistemas.

Se determinaron mediante procesos de optimización las estructuras más estables para el trímero de oxígeno molecular en las superficies de más baja energía para cada espín. Debido a la presencia de intersecciones cónicas dictadas por simetría en las superficies degeneradas, el análisis y caracterización detallada de las SEP individuales, así como de las interacciones entre estas, escapa los objetivos de esta tesis por lo que se estudiará en trabajos a futuro.

La estabilidad del cúmulo depende de su estado de espín. Entre menor multiplicidad, mayor estabilidad tendrá el trímero, siendo entonces la estructura encontrada para el $S = 0$, de energía -67.15 meV y simetría D_{3h} , el mínimo global del trímero de oxígeno molecular.

Derivado del cálculo de frecuencias vibracionales se obtienen las energías de punto cero que representan aproximadamente el 50 % de la energía del pozo de potencial, por lo que son muy relevantes en estos sistemas al presentar interacciones débiles de tipo van der Waals.

Introducción

El estudio del oxígeno ha generado bastante interés, principalmente por su abundancia. Es el tercer elemento más abundante en el universo, y en cuando a biósfera constituye el 20.8 % en volumen de la atmósfera, el 88.8 % en masa del mar y el 42.2 % en masa de la corteza terrestre. Tiene interés también por el importante papel que juega en la respiración y fotosíntesis de los seres vivos, así como en procesos de recombinación atmosférica, por ejemplo, en la formación y descomposición del ozono. A pesar de que el oxígeno es muy abundante en el universo, por sus características es muy difícil medirlo en medios interestelares en su forma de O_2 ,¹ sin embargo, se ha demostrado que el complejo de colisión O_2-O_2 puede usarse como un biomarcador en exoplanetas^{2,3} explorando la distribución atmosférica.

El oxígeno molecular es un diradical estable,⁴ lo cual le confiere características y propiedades importantes, así como ciertas dificultades en lo que a su estudio se refiere. En su forma dimérica el espín puede acoplarse en tres distintos estados de energías muy similares, que son: $S = 0, 1, 2$. Las propiedades de los cúmulos de oxígeno molecular son de interés en el campo de fuerzas intermoleculares al presentar varios retos^{5,6} que no se presentan en sistemas más simples de capa cerrada. Uno de los principales retos al estudiar estos sistemas de capa abierta es que existen estados electrónicos de baja energía y se presentan acoplamientos espín-órbita y espín-espín. Además, en general no pueden ser descritos por un solo determinante, por lo que métodos basados en Hartree-Fock no permiten describir bien al sistema; es necesario usar métodos multireferenciales. En un estudio teórico⁷ se calcularon los potenciales de interacción MRCI y se compararon con los resultados experimentales,⁸ para posteriormente hacer uso de potenciales híbridos que mejoraban significativamente los cálculos.

Hasta el momento se han realizado varios estudios teóricos^{7,9,10} y experimentales⁸ del dímero de oxígeno para describir el potencial de interacción de estos sistemas. Sin embargo, hay muy pocos estudios de cúmulos mayores al dímero. Uno de ellos,⁵ calcula el potencial de interacción del trímero en su estado de máxima multiplicidad por poder realizarse cálculos precisos a nivel RCCSD(T). En este mismo trabajo se calcula el potencial de interacción mediante la aproximación por pares, encontrándose resultados muy favorables. Otro,¹¹ muestra cómo cambian las propiedades de los cúmulos conforme incrementan su tamaño, aproximándose a las de la fase sólida.

Mediante la elaboración de este proyecto se pretende encontrar el potencial de interacción para el trímero de oxígeno en los distintos estados posibles del espín, lo cual no es trivial debido a que no es evidente cuál de los tres posibles potenciales por pares, $S = 0, 1, 2$, usar para hacer el cálculo de un cúmulo de espín total definido. Esta es una cuestión que aún no está resuelta, a pesar de ser de gran relevancia en el área.

Una vez pudiendo calcular el potencial de interacción de los cúmulos en cualquier estado de espín, mediante procesos de optimización se podrán encontrar las estructuras de mínima energía para el trímero de oxígeno en los distintos estados posibles de espín, así como algunas de sus características y propiedades. Aunado a esto, se sabe que los cúmulos de oxígeno de tamaño pequeño pueden ser descritos con métodos de Difusión de Monte Carlo cuántico,⁵ sin embargo, en este trabajo se busca realizar el análisis mediante métodos clásicos, con el objetivo de hacer una descripción más amplia de estos sistemas.

Capítulo 1

Planteamiento del problema

1.1 Justificación

Las propiedades de cúmulos de oxígeno molecular son de interés en el campo de fuerzas intermoleculares al presentar varios retos^{5,6} que no se presentan en sistemas más simples de capa cerrada. Adicionalmente permiten hacer una conexión con las propiedades de las fases condensadas: líquido y sólido. Recientemente¹² se reportó la estructura de rayos X de la llamada fase épsilon a altas presiones en las que se forman cúmulos tetraméricos de oxígeno molecular, así como el papel que juega el espín en estos sistemas.¹³

Encontrar el potencial de interacción para cúmulos de oxígeno mayores al dímero en los distintos estados posibles del espín es un problema que aún debe resolverse. La aproximación por pares funciona pero saber exactamente qué combinación de potenciales del dímero utilizar entre los posibles para $S = 0, 1, 2$, así como las geometrías de equilibrio y su caracterización son preguntas que pretenden responderse mediante la realización de este proyecto.

1.2 Hipótesis

Mediante el programa realizado se podrá obtener el potencial de interacción de cualquier trímero de oxígeno, para un espín y geometría dadas.

Se podrá conjuntar el programa desarrollado que calcula el potencial del trímero con un optimizador, para obtener las estructuras de mínima energía para cada estado de espín. Además, se podrá caracterizar cada estado estacionario mediante un análisis de frecuencias.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Caracterizar a nivel detallado las propiedades del trímero de oxígeno molecular con especial énfasis en los distintos estados posibles de espín.

1.3.2 Objetivos específicos

- Estudiar los distintos acoplamientos de espín entre las moléculas de oxígeno.
- Implementar un programa que resuelva la aproximación por pares para cúmulos de oxígeno molecular.
- Caracterizar las estructuras de mínima energía para el trímero, así como su ordenamiento energético en función del espín.
- Encontrar las posibles intersecciones dictadas por simetría para este tipo de sistemas.

Capítulo 2

Fundamentación Teórica

2.1 Antecedentes

El estudio del oxígeno molecular se remonta los trabajos de Lewis¹⁴ en 1924, en el que estudiaba sus propiedades en fase líquida. Una de las características más notables del oxígeno es que es una especie paramagnética. Por esta razón, él propuso que la molécula en lugar de tener un doble enlace como se pensaba; tendría un enlace sencillo y dos electrones desapareados. Actualmente, mediante la Teoría de Orbitales Moleculares, se sabe que el oxígeno presenta un doble enlace, y además dos electrones desapareados en orbitales π^* .

Es de interés en este proyecto estudiar al trímero de oxígeno, el cúmulo con tres moléculas, por lo que es necesario poner en contexto los trabajos previos que sientan las bases de este estudio, como lo son principalmente los estudios teóricos y computacionales sobre el dímero de oxígeno, así como los primeros trabajos en algunos casos particulares para el trímero y para cúmulos de mayor tamaño, los cuales permiten hacer conexiones con la fase sólida.

2.1.1 Dímero de oxígeno

El primer indicio de la existencia del dímero de oxígeno se dio cuando se realizaron estudios de la susceptibilidad magnética del oxígeno líquido.^{14,15} Se observaron desviaciones a la Ley de Curie, la cual indica que la susceptibilidad magnética tiene una dependencia inversa con la temperatura. Para especies paramagnéticas esta ley funciona muy bien en gases y líquidos, sin

embargo, el oxígeno en solución perdía las propiedades paramagnéticas. Onnes y colaboradores¹⁵ se dieron cuenta de que al diluir el oxígeno líquido con nitrógeno, el primero recuperaba las propiedades paramagnéticas. Por esto, Lewis propuso que los electrones desapareados de la molécula de oxígeno podían enlazarse a otra molécula, formando un dímero con todos los electrones apareados, justificando el hecho de que el oxígeno líquido tuviera ligeras desviaciones al comportamiento paramagnético por estar en forma dimérica. Desde ese entonces, estudios con técnicas espectroscópicas y otras del dímero de oxígeno se han realizado tanto de manera experimental como teórica. Lewis¹⁴ dio una buena aproximación al ΔH_f° , de 128 Cal/mol, mientras que estudios recientes muestran que este valor es aproximadamente dos veces mayor, en parte porque las interacciones involucradas son débiles.

Es importante mencionar que el dímero no siempre es antiferromagnético, como parecían indicar los estudios de Onnes.¹⁵ Debido a que cada una de las moléculas de oxígeno por separado tiene un espín $S = 1$, la manera en que se acoplan los espines de cada molécula resulta en tres estados de espín diferentes, $S = 0, 1, 2$, los cuales provienen de la serie de Clebsch-Gordan,

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (2.1)$$

En un estudio experimental⁸ se calcularon los potenciales de interacción del dímero de oxígeno mediante la medición de secciones eficaces para las colisiones de moléculas de oxígeno rotacionalmente excitadas y rotacionalmente frías sobre moléculas diana de oxígeno rotacionalmente excitadas, permitiendo la aproximación de colisiones átomo-átomo y átomo-molécula, respectivamente.

Para el ajuste de los datos experimentales se buscó una manera de aproximar al potencial de interacción del dímero mediante una forma funcional como expansión en armónicos esféricos, en la cual pueden separarse los términos radiales de los angulares y tiene la forma:

$$V(R, \theta_a, \theta_b, \phi) = 4\pi \sum_{L_a, L_b, L} V^{L_a, L_b, L}(R)(\theta_a, \theta_b, \phi) \quad (2.2)$$

Con $L_a, L_b = 0, 1, 2, \dots$ y $|L_a - L_b| \leq L \leq L_a + L_b$. Las funciones angulares $Y_{L_a L_b}^{L 0}$ son armónicos esféricos bipolares,

$$Y_{L_a L_b}^{L 0}(\theta_a, \theta_b, \phi) = (2L + 1)^{1/2} \sum_m (-)^{L_a - L_b} \begin{pmatrix} L_a & L_b & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} Y_{L_a m}(\theta_a, \phi) Y_{L_b - m}(\theta_b, \phi) \quad (2.3)$$

donde $Y_{L_a m}$ y $Y_{L_b -m}$ son armónicos esféricos, ($:::$) son los símbolos de Wigner o símbolos 3-j, con la condición de $-\min(L_a, L_b) \leq m \leq \min(L_a, L_b)$. Los coeficientes radiales $V^{L_a L_b L}(R)$ incluyen distintos tipos de contribuciones al potencial de interacción, como son la electrostática, la de dispersión, la repulsión debido al traslape, la de inducción, el acoplamiento de espín, etc. Debido a que el oxígeno es una molécula homonuclear, solo los momentos pares contribuyen en el desarrollo del potencial. El primer término de la expansión, V^{000} , corresponde al componente isotrópico de la interacción. Los demás términos corresponden a la componente anisotrópica del sistema.

$$V(R, \theta_a, \theta_b, \phi) = 4\pi \{ V^{000}(R) + V^{202}(R) [Y_{20}^{20}(\theta_a, \theta_b, \phi) + Y_{02}^{20}(\theta_a, \theta_b, \phi)] \\ + V^{220}(R) Y_{22}^{00}(\theta_a, \theta_b, \phi) + V^{222}(R) Y_{22}^{20}(\theta_a, \theta_b, \phi) + \dots \} \quad (2.4)$$

Como la sección eficaz está dada por el potencial de interacción, se pueden obtener el coeficiente isotrópico V^{000} , de la colisión con aproximación átomo-átomo y el principal coeficiente anisotrópico V^{202} , de la aproximación de colisiones átomo-molécula mediante un proceso de inversión de la información experimental.

Respecto a cálculos computacionales, los sistemas de capa abierta presentan distintas dificultades que no se presentan en sistemas de capa cerrada. Algunos de estos son que existen estados electrónicos de baja energía y se presentan acoplamientos espín-órbita y espín-espín. Además, en general no pueden ser descritos por un solo determinante, por lo que métodos basados en Hartree-Fock no permiten describir bien al sistema; es necesario usar métodos multireferenciales. Para el caso del dímero de oxígeno, el estado con $S = 2$ puede describirse con un solo determinante, por esto, el método de Coupled Cluster con excitaciones simples y dobles con triples perturbativos, CCSD(T), es adecuado y da resultados muy confiables. Sin embargo, para los estados $S = 0$ y $S = 1$ deben utilizarse métodos multireferenciales. La desventaja de estos métodos es que es difícil reproducir con exactitud efectos de dispersión, cosa que CCSD(T) sí lo logra hacer. Las fuerzas de dispersión son muy importantes en el dímero ya que son las responsables de la atracción entre ambas moléculas, por esto, la necesidad de buscar una manera de mejorar los cálculos.

En un estudio teórico,⁷ se calcularon los potenciales de interacción por el método de Interacción de Configuraciones Multireferencial, MRCI, y se compararon con los resultados experimentales. Se analizaron 4 geometrías distintas para el dímero, H, T, X y L, como se muestran en la figura 2.1. Estas geometrías se representan en coordenadas de Jacobi, $(\theta_a, \theta_b, \phi)$, las cuáles son útiles para describir sistemas de 4 cuerpos.

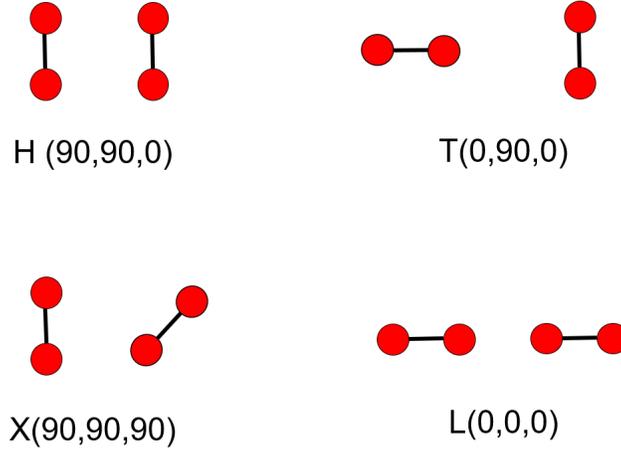


Figura 2.1: Geometrías L, H, X, T, con ángulos $(\theta_a, \theta_b, \phi)$

Al hacer la comparación entre los potenciales obtenidos para $S = 2$, se observa que los potenciales de MRCI subestiman la profundidad del pozo comparando con CCSD(T), esto debido a que no se consideran adecuadamente los efectos de dispersión. Es importante destacar que la separación en energía entre los estados multiplete se debe a la interacción de intercambio de espín al acercarse los dos monómeros. A distancias lejanas, estos estados son degenerados.

Las interacciones de intercambio se pueden describir de manera adecuada por el operador Hamiltoniano de intercambio de Heisenberg. Al describir las interacciones de intercambio de espín, se puede determinar la separación de la energía entre los distintos estados multiplete de un sistema mediante un único parámetro de acoplamiento de espín, denominado J ,

$$H_{ex} = -2JS_a \cdot S_b \quad (2.5)$$

donde S_a, S_b son los operadores de espín de cada una de las moléculas individuales.

Mediante este operador, pueden describirse los potenciales de interacción para cada uno de los estados de espín empleando únicamente un potencial promediado y el término de acoplamiento.

$$\begin{aligned}
 V(S = 0) &= V + 4J \\
 V(S = 1) &= V + 2J \\
 V(S = 2) &= V - 2J
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

Usando estos potenciales y combinando las diferencias entre los estados quintuplete–singulete y triplete–singulete obtenidos con MRCI, con el potencial del quintuplete obtenido con CCSD(T), se obtuvieron nuevas expresiones híbridas para los estados singulete y triplete para la SEP del dímero, lográndose mucho mejores resultados.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{mix}}(S = 0) &= V_{(\text{ccsdT})}(S = 2) + 6J_{(\text{mrci})} \\
 V_{\text{mix}}(S = 1) &= V_{(\text{ccsdT})}(S = 2) + 4J_{(\text{mrci})}
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

Este método híbrido aprovecha que CCSD(T) da una descripción muy precisa de las interacciones de dispersión, que son las responsables de la atracción entre las moléculas de oxígeno. MRCI no puede describir de manera correcta la dispersión, pero sí los efectos de intercambio respreados en J , de ahí el por qué hacer la combinación entre estos potenciales.

Con el objetivo de estudiar más a detalle la superficie de energía potencial para el dímero de oxígeno en su estado de máxima multiplicidad, se realizaron cálculos *ab initio* a nivel CCSD(T),¹⁰ para las geometrías límite H, X, T, L, S, A, en distintos radios y ángulos. Se descubrió que el mínimo en la SEP corresponde a una geometría X, sin embargo, se encontró un segundo mínimo en geometría S, a aproximadamente 71°, con estado de transición entre ambas con geometría H. Adicionalmente, se hizo una comparación del potencial obtenido mediante el método *ab initio* con el potencial de la expansión de armónicos esféricos, tal como se había planteado en el estudio experimental. Sin embargo, en esta ocasión la expansión se realizó a 29 términos, dando resultados muy adecuados con porcentajes mínimos de variación.

Retomando los estudios sobre los potenciales de interacción del dímero en los distintos estados posibles del espín, se realizó un análisis⁹ similar al de los potenciales de interacción usando

MRCI y las diferencias entre estados mediante el parámetro de intercambio. En este nuevo desarrollo, se usaron diferentes métodos computacionales, adicionales a MRCI, como son el de Funcional Promediado de Pares Acoplados, ACPF, y Espacio Activo Completo con Teoría de Perturbaciones a segundo orden, CASPT2, con el objetivo de mejorar los potenciales anteriores y encontrar mejores superficies de energía potencial de tipo híbridas.

A pesar de que el uso del parámetro J obtenido del Hamiltoniano de Heisenberg es una buena opción, siempre puede buscarse una mejor manera de describir las separaciones de energía entre los distintos estados. Es por esto que se optó por construir nuevas superficies mixtas con las diferencias energéticas reales entre los distintos estados multiplete.

$$\begin{aligned} V(S = 0) &= V_{\text{ccsdt}} + \Delta_{\text{multi}}^{s-q} \\ V(S = 1) &= V_{\text{ccsdt}} + \Delta_{\text{multi}}^{t-q} \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde

$$\Delta_{\text{multi}}^{s,t-q} = \left(V_{\text{multi}}^{S=0,1} - V_{\text{multi}}^{S=2} \right) \quad (2.9)$$

Siendo $V_{\text{multi}}^{S=n}$ ($n = 0, 1, 2$) la energía de los estados multiplete tal como se obtienen de los distintos métodos multiconfiguracionales evaluados.

Usando este método se obtienen mejores resultados y se pueden obtener cotas superiores e inferiores para el potencial de interacción del dímero en los estados singulete y triplete.

2.1.2 Trímero de oxígeno

Respecto al trímero hay poca información. Un artículo⁵ estudia al trímero en el estado de espín más alto $S = 3$, para poder ser analizado por métodos monoreferenciales, como es el caso de CCSD(T). Una vez realizados los cálculos *ab initio* se compararon estos resultados con el potencial de interacción que se obtendría mediante una aproximación por pares. Para esto se usaron los potenciales del quintuplete del dímero, ya que para que el trímero esté en máxima multiplicidad, viendo independientemente cada par, el potencial de interacción entre ellos es también de máxima multiplicidad, es decir, el del dímero. Se encontró que la aproximación en este caso es excelente y que los efectos de tres cuerpos son despreciables.

En este mismo estudio, se encontraron tres mínimos para el trímero de oxígeno en máxima multiplicidad, los dos más bajos muy cercanos entre sí, con una diferencia de escasos 0.2 meV. Para comprobar que estos efectivamente son mínimos en la SEP, se realizó un análisis de la función de onda del estado fundamental mediante métodos de Monte Carlo de Difusión (DMC). Con esto, al observar las distribuciones radiales y angulares para un par de moléculas se encuentra que los dos mínimos más bajos están bien representados, mientras que el tercera no alcanza a ser explorada de manera adecuada en la superficie de energía potencial.

2.1.3 Cúmulos de mayor tamaño

A pesar de que los cúmulos pequeños de oxígeno no se han estudiado a detalle, hay estudios sobre cúmulos más grandes y su conexión con la fase sólida. Uno de ellos,¹¹ utiliza el potencial de Eters-Kobashi-Belak (EKB) para encontrar las estructuras más estables para cúmulos relativamente pequeños.

El potencial EKB falla para describir adecuadamente los cúmulos en el sentido de que no considera correctamente la parte del espín. La contribución a este aspecto es mediante un hamiltoniano de Heisenberg pero únicamente tomando en cuenta la conformación H del dímero. Por lo tanto, al girar las moléculas y salirse de esa geometría, el potencial ya no es descrito de manera adecuada.

2.2 Marco Teórico

2.2.1 Ecuación de valores propios

En química cuántica, de manera general, cuando aplicamos un operador a un vector, obtenemos un vector diferente. Sin embargo, es común encontrar operadores que al aplicarse a un vector, dan como resultado el mismo vector multiplicado por una constante, es decir,

$$\Omega|\alpha\rangle = \omega_a|\alpha\rangle. \quad (2.10)$$

Cuando esto sucede, decimos que $|\alpha\rangle$ es eigenvector del operador Ω , con eigenvalor ω_a . De esta manera, hablamos de un problema de valores propios.

2.2.2 Eigenvalores y Eigenvectores

Una función en general puede expandirse en términos de todas las funciones propias de un operador, un llamado conjunto completo de funciones. Si f_n es función propia del operador Ω con valor propio ω_n , entonces, una función general se puede expresar como la combinación lineal

$$g = \sum_n c_n f_n \quad (2.11)$$

donde c_n son los coeficientes y la suma se hace sobre el conjunto completo de funciones.

La ventaja de expresar una función general como combinación lineal de las funciones propias es que permite deducir el efecto de un operador actuando sobre una función que no es ninguna de sus funciones propias. Por tanto, el efecto de aplicar Ω en g de la ecuación 2.11 es

$$\Omega g = \Omega \sum_n c_n f_n = \sum_n c_n \Omega f_n = \sum_n c_n \omega_n f_n \quad (2.12)$$

Un caso especial de estas combinaciones lineales es cuando se tiene un conjunto de funciones propias degeneradas, es decir, que tienen el mismo valor propio. Cuando esto sucede, cualquier combinación lineal de las funciones propias f_n es también una función propia de Ω y nuevamente, corresponde al mismo eigenvalor ω , resultando en una forma de ecuación de valores propios. Otro punto importante es que para n funciones de base, es posible construir n combinaciones linealmente independientes.

2.2.3 Operadores Hermitianos

En mecánica cuántica, son de particular interés los operadores conocidos como operadores hermitianos. Al cumplir las propiedades de que sus valores propios son reales y sus vectores propios son ortogonales, son estos los operadores que representan las observables, ya que el resultado de una observación debe ser un número real.

La ecuación de Schrödinger puede formularse como un problema de valores propios. Además de esto, el operador asociado a esta ecuación, el Hamiltoniano que da la energía, es hermitiano.

2.2.4 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = \mathcal{E}|\Phi\rangle \quad (2.13)$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (2.14)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.15)$$

Donde \mathcal{H} es el operador hamiltoniano para un sistema de núcleos y electrones descrito por vectores posición \mathbf{R}_A y \mathbf{r}_i , respectivamente.

En unidades atómicas, el hamiltoniano que describe un sistema con N electrones y M núcleos es

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Donde M_A es el cociente entre la masa del núcleo A con la masa del electrón, y Z_A es el número atómico del núcleo A. Los operadores laplacianos representan diferenciación respecto las coordenadas de los electrones o los núcleos, según corresponda. El primer término en la ec. 2.16 es el operador de energía cinética para los electrones, el segundo el operador de energía cinética para los núcleos, el tercero representa la atracción coulombica núcleo-electrón, el cuarto la repulsión entre electrones y el quinto, la repulsión entre los núcleos.

2.2.5 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer es fundamental a la química cuántica, ya que permite hacer una simplificación de los problemas a los que nos enfrentamos. Esta se basa en la diferencia de masa entre el electrón y el protón. La masa del protón es aproximadamente 2000 veces más grande que la del electrón. Por esta razón, puede considerarse que la energía cinética de los núcleos es despreciable respecto a la de los electrones, y por tanto, una buena aproximación es considerar al sistema como electrones moviéndose en un campo de núcleos fijos, separamos el movimiento de los núcleos del de los electrones.

La aproximación de Born-Oppenheimer puede interpretarse como una separación de variables. Dentro de esta aproximación, la ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial de funciones separables, donde podemos separar el movimiento de los electrones del de los núcleos y dejar a los núcleos fijos. Así, la ecuación 2.16 que representa al hamiltoniano completo del sistema se reduce a

$$\mathcal{H}_{\text{elec}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.17)$$

ya que se puede despreciar el término de la energía cinética nuclear, por estar considerando a los núcleos fijos, y la repulsión nuclear se vuelve una constante, que solo afecta a los valores propios del operador, mas no a sus funciones propias. A la ecuación 2.17 se le conoce como el hamiltoniano electrónico del sistema. La ecuación de Schrödinger involucrando a este operador es

$$\mathcal{H}_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} = \mathcal{E}_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} \quad (2.18)$$

y su solución es

$$\Phi_{\text{elec}} = \Phi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.19)$$

la cual describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas, pero solo paramétricamente de las nucleares.

2.2.6 Operadores en forma matricial

Una interpretación alternativa a los operadores en mecánica cuántica es cuando estos se representan como matrices. Para una matriz \mathbf{M} , cada elemento se especifica indicando la fila, r y columna, c a la que corresponde, como M_{rc} . Para construir la matriz correspondiente a un operador, es necesario especificar la base de funciones o vectores sobre los que está actuando. En notación de Dirac, cada elemento de matriz está definido como

$$\Omega_{nm} = \langle n | \Omega | m \rangle \quad (2.20)$$

Esta formulación es muy útil, ya que puede aplicarse a cualquier operador. Para resolver las ecuaciones de valores propios que involucran operadores en forma matricial, se debe diagonalizar la matriz del operador, obteniendo los valores propios.

La matriz del operador depende de la base que se esté usando. Cuando la base es ortogonal, y además son las funciones propias del operador, la matriz será diagonal, lo cual puede ser muy conveniente. Sin embargo, no siempre se conoce cuál es la base que logra esto, por lo que es más simple proponer una base ortonormal arbitraria. Es posible hacer el cambio de base de un operador de manera muy sencilla mediante una transformada de similitud, la cuál se define como

$$A' = c^{-1} A c \quad (2.21)$$

donde A es el operador en la base original, c es la matriz de coeficientes de la combinación lineal para cambiar la base original a la nueva base y A' es el operador en la nueva base. Cuando c es ortogonal, la ecuación 2.21 es igual a

$$A' = c^T A c \quad (2.22)$$

2.2.7 Diagonalización del Hamiltoniano- Solución a la Ecuación de Schrödinger en forma matricial

La ecuación de Schrödinger, $\mathcal{H}\psi = E\Psi$ puede interpretarse en su forma matricial. Primero, se expresa $|\psi\rangle$ como una combinación lineal del conjunto completo de estados $|n\rangle$.

$$H|\psi\rangle = H \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n c_n H|n\rangle = E \sum_n c_n |n\rangle \quad (2.23)$$

Luego, se multiplica por la izquierda en por un bra arbitrario, usando la ortonormalidad de los estados para obtener

$$\sum_n c_n \langle m|H|n\rangle = E \sum_n c_n \langle m|n\rangle = E c_m \quad (2.24)$$

que en notación matricial es

$$\sum_n H_{nm} c_n = E c_m \quad (2.25)$$

Ahora, suponiendo que podemos encontrar un conjunto de estados tal que $H_{mn} = 0$ menos en $m = n$, es decir, que al usar esta base la matriz Hamiltoniana sea diagonal, la expresión se convierte en

$$H_{mm} c_m = E c_m \quad (2.26)$$

y la energía es entonces el elemento diagonal del hamiltoniano. En otras palabras, diagonalizar la matriz hamiltoniana es equivalente a resolver la ecuación de Schrödinger.

Ahora bien, si los vectores propios del hamiltoniano se expresan como una combinación lineal de n funciones de base, mediante el método variacional se llega a un conjunto de ecuaciones simultáneas, que en forma matricial se puede escribir como

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

La ecuación matricial de arriba puede reescribirse para obtener

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Esta ecuación se deriva de la expresión 2.26 y puede escribirse como

$$Hc_i = E_i S c_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.29)$$

Donde se introdujo el subíndice i para notar el hecho de que hay varios valores posibles para E y que cada uno tiene su conjunto asociado de coeficientes. Es importante notar que el vector c_i es un vector columna y que cada elemento de c_i está multiplicado por el escalar E_i de acuerdo a la ec. 2.29.

Al tratarse de matrices de $n \times n$, hay tantos vectores propios como funciones de base, por lo que la ecuación 2.29 representa n ecuaciones matriciales separadas. Sin embargo, esto puede reducirse a una sola ecuación si seguimos usando notación matricial. Esto se logra acomodando cada uno de los vectores c uno al lado del otro, como columnas de la nueva matriz C , de dimensiones $n \times n$. Los números E también se acomodan en la adecuada forma matricial. Debe tenerse cuidado con esto para hacerlo de tal manera que el escalar E_n multiplique únicamente a c_n , que es ahora la columna n de la matriz C . Esto se logra con una matriz diagonal, donde se acomoden las E_n en el mismo orden que los vectores correspondientes, siguiendo la siguiente ecuación,

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & E_n \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.30)$$

La cual puede abreviarse como

$$HC = SCE \quad (2.31)$$

Donde H es la matriz Hamiltoniana del sistema, C es la matriz de coeficientes, con cada columna un vector propio del operador, S es la matriz de traslapes y E es la matriz diagonal de valores propios, en este caso, de las energías. Al tratarse de matrices, el orden en el que se multiplican es de suma importancia ya que puede cambiar completamente el resultado al no ser conmutativa la multiplicación matricial.

Para el caso en el que el conjunto de vectores propios sea una base ortonormal, la matriz de traslape S se convierte en diagonal y unitaria, por lo que la ec 2.31 se reduce a

$$HC = CE \quad (2.32)$$

2.2.8 Momento angular

De la ecuación de Schrödinger se deriva la existencia del momento angular, el cuál está cuantizado, pero esto mismo puede encontrarse directamente de los operadores de momento angular únicamente haciendo uso de las relaciones de conmutación. Por esta razón, siempre que se tenga un conjunto de operadores que siga las mismas reglas de conmutación que el momento angular, se sabrá cuáles son las propiedades correspondientes a sus observables.

Operadores de Momento angular

Para construir los operadores de momento angular, es conveniente iniciar con una relación entre los variables clásicas y cuánticas.

En mecánica clásica, el momento angular se define como

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (2.33)$$

Con \mathbf{r} el vector de posición de la partícula, $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{i}} + y\hat{\mathbf{j}} + z\hat{\mathbf{k}}$ y \mathbf{p} el momento lineal, que se expresa en términos de sus componentes, $\mathbf{p} = p_x\hat{\mathbf{i}} + p_y\hat{\mathbf{j}} + p_z\hat{\mathbf{k}}$. Entonces, el momento angular puede expresarse también en términos de sus componentes.

$$\mathbf{l} = l_x\hat{\mathbf{i}} + l_y\hat{\mathbf{j}} + l_z\hat{\mathbf{k}} \quad (2.34)$$

esto mediante la definición del producto vectorial

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{i}} & \hat{\mathbf{j}} & \hat{\mathbf{k}} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (2.35)$$

$$= (yp_z - zp_y)\hat{\mathbf{i}} + (zp_x - xp_z)\hat{\mathbf{j}} + (xp_y - yp_x)\hat{\mathbf{k}} \quad (2.36)$$

Por lo tanto, relacionando las ecuaciones 2.34 y 2.36, obtenemos las componentes del momento angular. La magnitud del momento angular también se define en términos de sus componentes.

$$l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 \quad (2.37)$$

En mecánica clásica no hay restricciones para esta magnitud, pero en cuántica, al analizar el operador, nos damos cuenta de que solo ciertos valores de l^2 están permitidos. El operador \hat{l}^2 se construye a partir de los operadores de posición, q y de momento lineal p_q , de manera análoga a la construcción clásica. De esta manera, se obtiene

$$\begin{aligned} l_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ l_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ l_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Se pueden establecer las relaciones de conmutación importantes, las cuales son

$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z \quad [l_y, l_z] = i\hbar l_x \quad [l_z, l_x] = i\hbar l_y \quad (2.39)$$

La cual dice que las componentes del momento angular no conmutan entre sí.

$$[l^2, l_q] = 0 \quad (2.40)$$

Relación que establece que el cuadrado de la magnitud del momento angular conmuta con cualquiera de sus componentes, es decir, pueden conocerse de manera simultánea la magnitud del momento angular y una sola de sus componentes; casi siempre, por simplicidad, se elige que esta sea la componente en el eje z .

Los estados l^2 y l_z se representan por dos números cuánticos, los cuales son el momento angular l y su proyección m_l , respectivamente. De esta manera, se puede definir al estado $|l, m_l\rangle$ como función propia de los operadores de l^2 y l_z

$$l^2|l, m_l\rangle = \hbar^2(l(l+1))|l, m_l\rangle \quad (2.41)$$

$$l_z|l, m_l\rangle = m_l\hbar|l, m_l\rangle \quad (2.42)$$

Estas relaciones de conmutación y las expresiones de valores propios son la base de la teoría del momento angular. Para cualquier sistema con un conjunto de operadores que se rija por estas mismas reglas de conmutación, su observable será tratado como un momento angular, con las mismas características y propiedades.

Este proyecto se centra principalmente en el espín, y ya que sigue las mismas reglas de conmutación arriba mencionadas, es un tipo de momento angular y sus propiedades son las mismas que para el momento angular orbital.

2.2.9 Acoplamiento de espín

Acoplamiento dos espines

El acoplamiento de espín, así como el de cualquier momento angular, puede representarse de dos posibles maneras. En la base acoplada o en la desacoplada. Para un sistema de dos partículas $|j_1, m_{j_1}\rangle$ y $|j_2, m_{j_2}\rangle$, las bases pueden escribirse como $|j_1, j_2; j, m_j\rangle$ en la representación acoplada y $|j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}\rangle$ en la representación desacoplada.

Los distintos estados posibles del espín, en base acoplada, están dados por la serie de Clebsch-Gordan,¹⁸

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (2.43)$$

Cada una de las moléculas de oxígeno tiene espín igual a uno, por lo tanto, los estados de espín total disponibles para el dímero de oxígeno son $S = 0$, $S = 1$ y $S = 2$, y considerando sus respectivas proyecciones en S_z , se originan 9 estados, los cuales componen a la base del sistema. En la representación desacoplada, el análisis es relativamente más simple. Cada uno de los $S = 1$ tiene 3 proyecciones, las cuales son $-1, 0, 1$. Entonces hay 3×3 estados totales, los cuales

son todas las posibles combinaciones entre los estados de cada uno. Es obvio que mediante cualquiera de las dos representaciones se obtienen la misma cantidad de estados, si no habría un error en la elección de las bases.

El estado acoplado $|j_1, j_2; j, m_j\rangle$ se construye a partir de todos los valores de m_{j_1}, m_{j_2} tal que $m_{j_1} + m_{j_2} = m_j$. Esto indica que debe ser posible escribir la representación acoplada en términos de la desacoplada, como una suma sobre todos los estados de la representación desacoplada que cumplan con $m_{j_1} + m_{j_2} = m_j$. Los coeficientes de Clebsh-Gordan o los coeficientes de Wigner, $C_{m_{j_1}m_{j_2}}$, representan la contribución de cada uno de los estados en la combinación lineal.

$$|j_1, j_2; j, m_j\rangle = \sum_{m_{j_1}, m_{j_2}} C_{m_{j_1}m_{j_2}} |j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}\rangle \quad (2.44)$$

Para el caso del dímero de oxígeno, en el que queremos acoplar dos moléculas, cada una con $S = 1$, los coeficientes de Clebsh-Gordan son los siguientes.

		$ j, m_j\rangle$								
m_{j_1}	m_{j_2}	$ 2, 2\rangle$	$ 2, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 0, 0\rangle$	$ 2, -1\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 2, -2\rangle$
1	1	1								
1	0		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$						
0	1		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$						
1	-1				$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$			
0	0				$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$			
-1	1				$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$			
-1	0							$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	
0	-1							$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	
-1	-1									1

Con estas relaciones, puede escribirse cualquier estado en una base, en términos de la otra. Por ejemplo, para este caso, cada estado acoplado del primero vectores se construye como la combinación lineal resultante de multiplicar la matriz de cambio de base que contiene a los

valores obtenidos para el acoplamiento de dos partículas. En el caso del oxígeno, para acoplar el espín de 3 moléculas, cada una con $S = 1$, los estados disponibles son

$$s_{12} = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

$$s_{12} = 2, 1, 0 \tag{2.48}$$

los cuales respresentan los estados resultantes de acoplar dos espines. Ahora, acoplando con el tercero,

$$s_{12} = 2 \text{ con } s_3 = 1 \longrightarrow s_{123} = 3, 2, 1$$

$$s_{12} = 1 \text{ con } s_3 = 1 \longrightarrow s_{123} = 2, 1, 0$$

$$s_{12} = 0 \text{ con } s_3 = 1 \longrightarrow s_{123} = 1, 0 \tag{2.49}$$

se originan 7 estados; un septuplete, dos quintupletes, tres triplete y un singulete. Es importante mencionar que estos no tienen por qué ser degenerados. Tomando en cuenta las respectivas proyecciones s_z de cada uno de ellos, se obtienen 27 estados, los cuales representan la base para el trímero de oxígeno.

Para la base desacoplada, el análisis es análogo al del dímero. Hay 3 partículas cada una con tres posibles proyecciones. Todas las posibles combinaciones corresponden al resultado de $3 \times 3 \times 3$, que nuevamente origina 27 estados de espín.

2.2.10 Hamiltoniano del sistema

En el problema que se resolverá en este proyecto, interesa encontrar los potenciales de interacción, por lo que la energía total será únicamente la energía potencial, es decir, $H = V$. Debido a esto, en adelante usaremos el operador potencial para referirnos a la energía de los cúmulos.

2.2.11 Superficie de Energía Potencial

La superficie de energía potencial (SEP) es un concepto central para la química computacional. La SEP representa la energía potencial de un sistema conformado por una o más moléculas en función de su geometría, es decir las posiciones relativas de todos lo átomos que intervienen. Estas pueden representarse de manera tridimensional como superficies, o más comúnmente como

curvas de energía potencial, en la que se muestra la variación de la energía en función de una sola coordenada o como diagramas de contorno, en la que se representan cortes de la SEP para la variación de dos coordenadas, cuando todas las demás están fijas.

Como nos encontramos bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, en lugar de tratar de resolver la ecuación de Schrödinger para todas las partículas de manera simultánea, el problema se simplifica al separar el movimiento nuclear del electrónico. De esta manera, es posible pensar en los núcleos fijos para resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones en un campo de potencial eléctrico estático que surge de tener a los núcleos en una posición determinada.

Para construir las SEP, deben adoptarse distintos arreglos nucleares y calcular la energía del sistema en cada uno de ellos. El conjunto de soluciones que se obtienen da origen la curva de energía potencial en el caso de especies diatómicas y o superficie de energía potencial para sistemas poliatómicos. Con esta información, es posible identificar las estructuras de equilibrio del sistema, en los puntos mínimos de la curva o superficie.

2.2.12 Optimización

El cálculo de la superficie de energía potencial es invaluable al momento de conocer diversas propiedades del sistema que se esté analizando. Posiblemente, la más importante de ellas es la geometría de equilibrio. Para determinar las geometrías de equilibrio es necesario calcular las derivadas del potencial respecto a las coordenadas nucleares. Estas derivadas se pueden resolver de dos formas; de manera numérica, calculando el potencial en diversas geometrías y determinando el cambio en energía al variar cada coordenada nuclear o de manera analítica, usando métodos de gradiente, los cuales son computacionalmente más rápidos y más precisos que la diferenciación numérica.

Para una molécula diatómica, la energía potencial molecular, E , depende únicamente de la distancia internuclear, R . Por lo tanto, para encontrar el mínimo de potencial, o de manera

general cualquier punto estacionario, necesitamos encontrar un cero en la derivada dE/dR , también conocida como el gradiente de la energía, ∇E . Esta búsqueda es mucho más complicada para sistemas poliatómicos porque el potencial es una función de muchas más coordenadas, q_i . En la geometría de equilibrio, cada una de las fuerzas f_i aplicada al núcleo por los electrones y por otros núcleos debe desvanecerse

$$f_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i} = -\nabla E = 0 \quad (2.50)$$

Gracias a esta condición es posible encontrar la geometría de equilibrio calculando todas las fuerzas en un punto dado de geometría molecular y ver si se desvanecen. Si no es así, hay que seguir variando la energía hasta que lo hagan, es decir, hasta que el gradiente de la energía sea cero.

Computacionalmente es difícil que todas las fuerzas se contrarresten de manera idéntica, así que para detener la búsqueda iterativa de la geometría de equilibrio se establecen condiciones de paro cuando la diferencia en el gradiente sea menor a una tolerancia dada, típicamente del orden de 1° para ángulos y 0.001\AA para distancias.

Antes de optimizar la geometría de equilibrio, debe elegirse un sistema de coordenadas para representar tanto a la PES como la estructura molecular. Usualmente, como es el caso de este trabajo, se utilizan coordenadas internas, en la que se describen distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión.

Un gradiente con valor cero caracteriza un punto estacionario en la superficie pero no lo diferencia de si es mínimo, máximo o un punto silla.

2.2.13 Matriz Hessiana

Para distinguir entre los diferentes puntos estacionarios, es necesario considerar las segundas derivadas de la energía respecto a las coordenadas nucleares, representadas por la matriz Hessiana donde cada elemento es,

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \quad (2.51)$$

Para el caso de una molécula diatómica, un mínimo en la curva de energía potencial cooresponde con un valor positivo de la segunda derivada, y el máximo con un valor negativo.

Un mínimo en la superficie multidimensional de energía potencial se caracteriza por tener todos los eigenvalores de de la matriz Hessiana positivos. Un estado de transición (o un punto silla de primer orden), corresponde con todos los eigenvalores del Hessiano positivos, excepto uno de ellos que será negativo.

El cálculo de las derivadas de la energía tiene otras aplicaciones además de encontrar y caracterizar geometrías de equilibrio y estados de transición. Otra propiedad molecular que se puede determinar es la de los modos normales de vibración.

Los elementos de la matriz Hessiana son las constantes de fuerza k_{ij} para las frecuencias de los modos normales dentro de la aproximación armónica. Las terceras, cuartas, quintas, etc, derivadas dan correcciones anarmónicas a las frecuencias vibracionales.

2.2.14 Frecuencias y modos normales de vibración

Cuando una molécula vibra, en principio todos lo átomos están involucrados en este movimiento. Por lo tanto, el potencial depende de todos los desplazamientos de los átomos involucrados respecto a las posiciones de equilibrio.

Un sistema tiene $3N$ grados de libertad, que corresponden a todos los movimientos cartesianos de los N átomos involucrados. Sin embargo, 3 de ellos corresponden al movimiento de traslación del centro de masas y otros 3 más (2 en el caso de moléculas lineales), a las rotaciones alrededor del centro de masas, por lo tanto, realmente se tienen $3N - 6$ (o $3N - 5$) grados de libertad vibracionales.

Para desplazamientos pequeños alrededor de la posición de equilibrio se tiene que las constantes de fuerza, k_{ij} están dadas por

$$k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \quad (2.52)$$

Las cuales corresponden con los elementos de la matriz Hessiana.

Para simplificar el problema, se introducen las coordenadas ponderadas por masa, q_i , donde

$$q_i = m_i^{1/2} x_i \quad (2.53)$$

con m_i la masa del átomo desplazado por la coordenada x_i . Entonces,

$$K_{ij} = \frac{k_{ij}}{(m_i m_j)^{1/2}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (2.54)$$

Posteriormente, se busca realizar combinaciones lineales Q_i de las coordenadas ponderadas por masa de tal manera que no haya términos cruzados en el Hessiano. Esto se logra diagonalizando la matriz K_{ij} , obteniendo los valores propios y vectores propios. Algunas de estas combinaciones corresponderán a traslaciones y rotaciones, y para estas esperamos que el valor propio sea cero. Las combinaciones lineales que logran la separación de los modos se llaman coordenadas normales o modos normales. De estas, $3N - 6$ corresponden a los modos normales de vibración de la molécula, que son las vibraciones de los desplazamientos a través de estas coordenadas. El resto, se atribuye a las rotaciones y traslaciones de la molécula entera y suelen descartarse.

Los valores propios del Hessiano son las constantes de fuerza κ_i , no obstante, lo que es de interés es conocer es la frecuencia de las vibraciones, la cuál está dada por

$$\nu = \frac{\sqrt{\kappa_i}}{2\pi} \quad (2.55)$$

Con esta información, se puede obtener la energía vibracional de la molécula bajo la aproximación armónica, que proviene de la solución a la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico.

$$E_{v_i} = \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \nu = \frac{\sqrt{\kappa_i}}{2\pi} \quad v_i = 0, 1, 2, \dots \quad (2.56)$$

El estado vibracional fundamental de una molécula poliatómica es de especial interés en muchos sistemas, principalmente porque tiene una energía de punto cero, zpe , dada por la ecuación 2.56 cuando $v = 0$. Por lo tanto,

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i \quad (2.57)$$

Dependiendo del tipo de sistema, la energía total de punto cero puede ser más o menos importante. La energía total de punto cero está dada por la suma de todas las energías de cada uno de los modos normales de vibración, por lo tanto es,

$$zpe = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \quad (2.58)$$

2.2.15 Intersecciones de superficies

Las intersecciones entre dos o más superficies de energía potencial se dan en puntos donde estas superficies son degeneradas, es decir tengan la misma energía. Identificar las intersecciones en un sistema permite hacer conexiones con otros efectos, principalmente los gobernados por simetría. En una intersección dictada por simetría, los estados electrónicos que se cruzan deben pertenecer a la misma representación irreducible degenerada de un grupo puntual de alta simetría. Este tipo de intersecciones se conocen como intersecciones cónicas, y se asocian principalmente con el efecto de Jahn-Teller, el cual consiste en romper la simetría de un estado para caer a uno de menor energía.

El teorema de Jahn-Teller dice que si la simetría espacial de un estado pertenece a una representación irreducible degenerada, entonces esta estructura no puede ser estable, por lo que cambiará su geometría para romper esa degeneración, dando origen lo que se conocen como distorsiones de Jahn-Teller.

2.2.16 Potencial de interacción de muchos cuerpos

Cuando se cuenta con un sistema de numerosas partículas, el potencial de interacción entre ellas depende de todas las interacciones posibles, tanto entre parejas de átomos o moléculas, como entre tres de ellas o más, y de todas las combinaciones posibles entre esta. De manera general, el potencial está dado por

$$V = \sum V_2 + \sum V_3 + \sum V_4 + \dots \quad (2.59)$$

Es decir, la suma de los potenciales de todas las posibles combinaciones entre pares de partículas, más los potenciales entre las posibles combinaciones de tres partículas, etc. Los efectos más importantes son los de dos cuerpos, y en menor medida los de tres o más cuerpos. Debido a esto, el potencial por pares es típicamente una aproximación al potencial real suficientemente buena, por lo que efectos de varios cuerpos suelen despreciarse en muchos análisis que no requieren un alto grado de precisión.

En este problema se hace uso de la aproximación por pares al potencial de interacción, sin embargo, no es tan simple como en sistemas de capa cerrada, donde el potencial depende

únicamente de la geometría. En este caso, ambas moléculas de oxígeno pueden interactuar con tres posibles potenciales, que son los correspondientes a cada estado de espín.

Durante el desarrollo de este proyecto, se resuelve la cuestión de cómo aproximar potenciales de interacción por pares para sistemas de capa abierta.

2.2.17 Sistemas de coordenadas

Cuando describimos sistemas en los que se involucran muchos átomos, como es el caso de este problema, es conveniente utilizar un sistema de coordenadas internas. El sistema de coordenadas internas de Jacobi describe la posición de dos moléculas de oxígeno en términos de la distancia entre los centros de masa, R , el ángulo entre la primera molécula y la recta que conecta a los centros de masa de las moléculas uno y dos, θ_a , el ángulo entre la segunda molécula y la prolongación de la recta que conecta a los centros de masa de la primera y segunda molécula, θ_b , y el ángulo diedro o de torsión entre ambas moléculas, ϕ . El diagrama de coordenadas de Jacobi se muestra en la figura 2.2

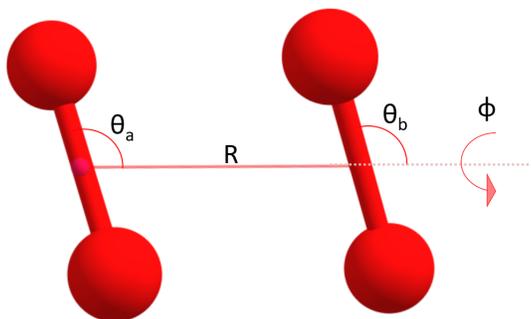


Figura 2.2: Coordenadas internas de Jacobi entre dos moléculas de oxígeno.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Potencial de interacción entre dos moléculas de oxígeno

Antes de comenzar, se debe seleccionar la base a utilizar, y ser consistente en el orden durante todo el análisis. Para las representaciones del dímero de oxígeno, acopladas, $|S, M_s\rangle$ y desacopladas $|m_{s1}, m_{s2}\rangle$, se usarán las siguientes bases.

$$\text{Base acoplada} = \begin{pmatrix} |2, 2\rangle \\ |2, 1\rangle \\ |1, 1\rangle \\ |2, 0\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |0, 0\rangle \\ |2, -1\rangle \\ |1, -1\rangle \\ |2, -2\rangle \end{pmatrix} \quad \text{Base desacoplada} = \begin{pmatrix} |1, 1\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |0, 1\rangle \\ |1, -1\rangle \\ |0, 0\rangle \\ | - 1, 1\rangle \\ | - 1, 0\rangle \\ |0, -1\rangle \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

El orden se eligió de tal manera que las bases estuvieran agrupadas en bloques del mismo valor de M_s para la acoplada y la desacoplada, siendo esta última correspondiente a la suma $m_{s1} + m_{s2}$.

Como primer paso, deberá realizarse un análisis del acoplamiento del espín para el dímero y trímero de oxígeno, para construir las matrices de los operadores V y S^2 de ambos sistemas en base acoplada y desacoplada. Adicionalmente, se realizará un análisis de la aproximación por pares al potencial de interacción para construir la matriz relacionada con el trímero.

La matriz de potencial del dímero construida en la base acoplada es la siguiente, la cual es diagonal por tratarse de funciones propias del operador.

$$V_{Ac} = \begin{pmatrix} V_{|2,2\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_{|2,1\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{|1,1\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{|2,0\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|1,0\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|0,0\rangle} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|2,-1\rangle} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|1,-1\rangle} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|2,-2\rangle} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Para este proyecto deseamos obtener la matriz en la base desacoplada, con el fin de poder aplicar de manera simple la aproximación por pares. Haciendo un cambio de base mediante una transformada de similitud usando como matriz de cambio de base la matriz de Clebsch-Gordan para dos moléculas, cada una con $S = 1$, que se muestra en 2.47 y a la que llamaremos B , se obtiene la matriz del potencial en la base desacoplada.

$$V_{des} = B^T V_{ac} B \quad (3.3)$$

$$V_{des} = \begin{pmatrix} V_{|2,2\rangle} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(V_{|2,1\rangle} + V_{|1,1\rangle}) & \frac{1}{2}(V_{|2,1\rangle} - V_{|1,1\rangle}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(V_{|2,1\rangle} - V_{|1,1\rangle}) & \frac{1}{2}(V_{|2,1\rangle} + V_{|1,1\rangle}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{6}V_{|2,0\rangle} + \frac{1}{2}V_{|1,0\rangle} + \frac{1}{3}V_{|0,0\rangle} & \frac{1}{3}(V_{|2,0\rangle} - V_{|0,0\rangle}) & \frac{1}{6}V_{|2,0\rangle} - \frac{1}{2}V_{|1,0\rangle} + \frac{1}{3}V_{|0,0\rangle} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3}(V_{|2,0\rangle} - V_{|0,0\rangle}) & \frac{2}{3}V_{|2,0\rangle} + \frac{1}{3}V_{|0,0\rangle} & \frac{1}{3}(V_{|2,0\rangle} - V_{|0,0\rangle}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{6}V_{|2,0\rangle} - \frac{1}{2}V_{|1,0\rangle} + \frac{1}{3}V_{|0,0\rangle} & \frac{1}{3}(V_{|2,0\rangle} - V_{|0,0\rangle}) & \frac{1}{6}V_{|2,0\rangle} + \frac{1}{2}V_{|1,0\rangle} + \frac{1}{3}V_{|0,0\rangle} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(V_{|2,-1\rangle} + V_{|1,-1\rangle}) & \frac{1}{2}(V_{|2,-1\rangle} - V_{|1,-1\rangle}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(V_{|2,-1\rangle} - V_{|1,-1\rangle}) & \frac{1}{2}(V_{|2,-1\rangle} + V_{|1,-1\rangle}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{|2,-2\rangle} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Una vez construida la matriz del potencial en la base desacoplada para cada uno de los tres pares de moléculas de oxígeno, puede aplicarse la interacción por pares para calcular el potencial de interacción en el trímero de oxígeno.

3.2 Potencial de interacción del trímero de oxígeno

La matriz del potencial del trímero queda definida como

$$\langle s_1, m_{s1}; s_2, m_{s2}; s_3, m_{s3} | V | s_1, m'_{s1}; s_2, m'_{s2}; s_3, m'_{s3} \rangle \quad (3.5)$$

donde cada pareja de elementos, s, m_s , corresponde con cada molécula de oxígeno. Por simplicidad, como todas las moléculas son de $s = 1$, se hace un cambio de notación:

$$\langle s_1, m_{s1}; s_2, m_{s2}; s_3, m_{s3} | V | s_1, m'_{s1}; s_2, m'_{s2}; s_3, m'_{s3} \rangle \rightarrow \langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3} | V | m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3} \rangle$$

El potencial de interacción del trímero de oxígeno se expresa utilizando la aproximación por pares:

$$\begin{aligned} V_{123} = & \langle m_{s1}, m_{s2} | V_{12} | m'_{s1}, m'_{s2} \rangle \langle m_{s3} | m'_{s3} \rangle + \langle m_{s1}, m_{s3} | V_{13} | m'_{s1}, m'_{s3} \rangle \langle m_{s2} | m'_{s2} \rangle \\ & + \langle m_{s2}, m_{s3} | V_{23} | m'_{s2}, m'_{s3} \rangle \langle m_{s1} | m'_{s1} \rangle \end{aligned} \quad (3.6)$$

En esta ecuación se observa que se pueden factorizar los términos k cuando se evalúa el potencial V_{ij} en el desarrollo por pares del potencial V_{ijk} . Esto se debe a que las coordenadas de las moléculas i, j, k son independientes y el operador de cada término depende únicamente de dos de ellas. Una vez factorizado, se aprovecha la ortogonalidad de las funciones; cuando las componentes k y k' sean diferentes, la integral da cero y la contribución al potencial del par ij es cero. Debido a esto, la evaluación del potencial es relativamente sencilla.

Para determinar el tamaño de la matriz del trímero de oxígeno, deben primero encontrarse la cantidad total de estados de espín. Esto es, acoplar primero dos moléculas resultando en 9 estados como se ha analizado previamente para el dímero, y posteriormente acoplar cada uno de ellos con la tercera molécula de oxígeno, de espín $S = 1$, lo que resulta en 27 estados totales del espín.

La matriz del potencial de interacción del trímero de oxígeno en la base desacoplada es de la forma de diagonal por bloques, al igual que la del dímero, donde cada bloque corresponde a un estado de proyección de espín, resultante del orden elegido previamente para la base. Esto se debe a que las distintas proyecciones son ortogonales. Aunque la matriz del trímero es de 27×27 , no es necesario trabajar con la matriz completa para obtener información de la energía. Como cada uno de los estados de espín total tiene un estado cuya proyección de espín es cero, el bloque en la matriz desacoplada correspondiente a $M_s = 0$ representa a los 7 estados posibles de espín total del sistema, y ya que la energía no depende de la proyección de espín sino únicamente de su valor total, este bloque en particular representa de manera correcta las energías de los siete estados independientes. Una ventaja adicional es que el cálculo computacional se ve ampliamente simplificado por hacer operaciones sobre matrices más pequeñas.

La base que se utilizará para representar a estos estados será

$$\begin{pmatrix} |0, 0, 0\rangle \\ |0, 1, -1\rangle \\ |0, -1, 1\rangle \\ |1, 0, -1\rangle \\ |1, -1, 0\rangle \\ |-1, 0, 1\rangle \\ |-1, 1, 0\rangle \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Los elementos de matriz del bloque $M_s = 0$ se obtienen de manera sencilla mediante combinaciones de elementos de las tres matrices del dímero en las distintas geometrías. Cada una de las entradas de la matriz del trímero diferentes de cero están dadas por elementos de la matriz del dímero en base desacoplada, o bien, sumas de ellos, siempre tomando en cuenta que hay tres matrices diferentes para el dímero, ya que dependen de la geometría de cada uno de los pares. Su cálculo es simple ya que solo hay 3 casos posibles de elementos de matriz para este bloque, representados en la tabla 3.1. Una vez obtenida la matriz de potencial para el trímero de oxígeno en la base desacoplada, mediante una diagonalización se obtienen los valores propios correspondientes a la energía y los vectores propios, que posteriormente permitirán relacionar los valores de energía con el estado de espín correspondiente.

a:	todos los índices iguales	$V = \langle m_{s1}, m_{s2} V_{12} m_{s1}, m_{s2} \rangle + \langle m_{s1}, m_{s3} V_{13} m_{s1}, m_{s3} \rangle$ $+ \langle m_{s2}, m_{s3} V_{23} m_{s2}, m_{s3} \rangle$
b:	un índice igual y dos diferentes	si $m_{s1} = m'_{s1} \rightarrow V = \langle m_{s2}, m_{s3} V_{23} m'_{s2}, m'_{s3} \rangle$ si $m_{s2} = m'_{s2} \rightarrow V = \langle m_{s1}, m_{s3} V_{13} m'_{s1}, m'_{s3} \rangle$ si $m_{s3} = m'_{s3} \rightarrow V = \langle m_{s1}, m_{s2} V_{12} m'_{s1}, m'_{s2} \rangle$
c:	todos los índices diferentes	$V = \langle m_{s1}, m_{s2}, m_{s3} V m'_{s1}, m'_{s2}, m'_{s3} \rangle = 0$

Tabla 3.1: Posibles casos en la construcción del potencial de interacción

3.3 Matrices de espín para el trímero

Para poder asignar cada uno de los valores del potencial con su estado de espín, es necesario hacer un procedimiento semejante al realizado en la sección anterior para el operador potencial, pero ahora para el operador de espín. Se usarán las mismas bases, en el mismo orden para mantener consistencia. Los primeros pasos son muy similares. Podemos construir la matriz de S^2 para el dímero de oxígeno en base acoplada, aprovechando el hecho de que la base acoplada es autofunción del operador de espín, como se muestra en 2.41 y por lo tanto, la matriz es diagonal.

$$\hat{S}_{Ac}^2 = \begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Para construir la matriz de S^2 del trímero, debemos contar primero con la matriz de S^2 del dímero en base desacoplada. Esta se obtiene mediante una transformada de similitud, usando las mismas matrices de cambio de base que en el caso del potencial. Nuevamente, obtenemos

una matriz diagonal por bloques.

$$\hat{S}_{Des}^2 = \begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 4 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Para obtener la matriz del S^2 para el bloque $M_s = 0$ del trímero, es necesario llevar a cabo un análisis de la construcción de los operadores matriciales para el espín que involucra más de dos partículas. Esto se hace mediante la representación desacoplada, ya que se puede expresar al espín total desacoplado como la suma de los operadores de espín individuales.

$$\hat{S}_{Des}^2 = (s_1 + s_2 + s_3)^2 \quad (3.10)$$

$$\hat{S}_{Des}^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + 2(s_1s_2 + s_1s_3 + s_2s_3) \quad (3.11)$$

Para facilitar la visualización, se hará un cambio de notación de manera semejante a como se realizó en el potencial,

$$\langle s_1, m_{s1}; s_2, m_{s2}; s_3, m_{s3} | \hat{S}^2 | s_1, m'_{s1}; s_2, m'_{s2}; s_3, m'_{s3} \rangle \implies \langle m_1, m_2, m_3 | \hat{S}^2 | m'_1, m'_2, m'_3 \rangle \quad (3.12)$$

Ahora bien, puede calcularse cualquier elemento de la matriz S^2 mediante

$$\begin{aligned} \langle m_1, m_2, m_3 | \hat{S}^2 | m'_1, m'_2, m'_3 \rangle &= \langle m_1 | \hat{s}_1^2 | m'_1 \rangle \langle m_2 | m'_2 \rangle \langle m_3 | m'_3 \rangle + \langle m_2 | \hat{s}_2^2 | m'_2 \rangle \langle m_1 | m'_1 \rangle \langle m_3 | m'_3 \rangle \\ &+ \langle m_3 | \hat{s}_3^2 | m'_3 \rangle \langle m_1 | m'_1 \rangle \langle m_2 | m'_2 \rangle + 2(\langle m_1, m_2 | \hat{s}_1 \hat{s}_2 | m'_1, m'_2 \rangle \langle m_3 | m'_3 \rangle) \\ &+ 2(\langle m_1, m_3 | \hat{s}_1 \hat{s}_3 | m'_1, m'_3 \rangle \langle m_2 | m'_2 \rangle) + 2(\langle m_2, m_3 | \hat{s}_2 \hat{s}_3 | m'_2, m'_3 \rangle \langle m_1 | m'_1 \rangle) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Para encontrar los valores de $s_i s_j$, se hace uso de la relación

$$S_{ij}^2 = s_i^2 + s_j^2 + 2s_i s_j \quad (3.14)$$

con los s^2 correspondientes a los espines individuales y S_{ij}^2 con elementos de la matriz S^2 en la base desacoplada. De esta manera, podemos construir la matriz S^2 en base desacoplada para el bloque $M_s = 0$ del trímero de oxígeno, resultando en

$$\hat{S}_{Des}^2 = \begin{pmatrix} 6 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 2 & 4 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 4 & 0 & 2 & 2 & 0 \\ 2 & 2 & 0 & 4 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & 2 & 4 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & 0 & 0 & 4 & 2 \\ 2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 2 & 4 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Al diagonalizar esta matriz, se obtienen los valores propios de espín del trímero, así como los vectores propios, con los cuales podremos relacionar las energías correspondientes.

Podemos convencernos de que la matriz de valores propios resultante debe corresponder con la siguiente, mostrada en la ecuación 3.16, aunque depende del diagonalizador utilizado el orden de las entradas y los vectores propios obtenidos.

$$\hat{S}_{Des}^2 = \begin{pmatrix} 12 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

La matriz muestra claramente la aparición de un estado septupelte, dos quintupletes, tres tripletes y un sigulete para el trímero de oxígeno.

3.4 Implementación computacional

Para el desarrollo del programa se siguieron los siguientes pasos.

3.4.1 Potencial

1. Escribir las matrices de cambio de base dadas en las ecuaciones 2.46 y 2.47.
2. Leer de un archivo de entrada la geometría inicial en coordenadas internas de Jacobi.
3. Llamar a los potenciales de Madrid-Cuernavaca¹⁶ para calcular el potencial de interacción de cada uno de los pares, en los tres distintos estados de espín.
4. Construir la matriz de potencial en la base acoplada para cada par de moléculas dado, según la ecuación 3.2
5. Realizar el cambio de la matriz potencial de base acoplada a base desacoplada, obteniendo la ecuación 3.4 para cada par.
6. Según el análisis realizado en la tabla 3.1, construir la matriz del potencial de interacción para el trímero de oxígeno.
7. Una vez construida la matriz del potencial de interacción del trímero, proceder a diagonalizarla mediante un diagonalizador de las recetas numéricas en FORTRAN, obteniendo los valores y vectores propios.

3.4.2 Espín

1. Construir en base acoplada la matriz de acoplamiento entre los dos espines de un par de moléculas de oxígeno.
2. Realizar el cambio de la matriz S^2 de base acoplada a base desacoplada, obteniendo la ecuación 3.9.
3. Dar al programa la matriz 3.15 obtenida mediante métodos analíticos descritos en la sección anterior.
4. Diagonalizar la matriz 3.15, con el mismo diagonalizador usado para el potencial, obteniendo los valores y vectores propios.

3.4.3 Asignación de estados

Una vez obtenida la matriz diagonalizada del potencial para el trímero de oxígeno, es decir, la matriz de valores propios, que para este caso son las energías correspondientes a los distintos estados de espín (un septuplete, dos quintupletes, tres tripletes y un singulete), es necesario poder asignar correctamente cada una de las energías con su estado de espín correspondiente. Del proceso de diagonalización también se obtienen los vectores propios.

Antes de proceder, es necesario verificar que se cumpla la ecuación de Schrödinger. Al aplicar el operador de potencial en su forma matricial al conjunto de vectores propios ordenados en columnas, para formar una matriz de la misma dimensión que la del operador, se obtiene la misma matriz de vectores propios multiplicada por la matriz diagonal de valores propios.

$$VC = CE \tag{3.17}$$

De no cumplirse esta relación, debe revisarse el resultado ya que hay algún error. Sin embargo, aún teniendo las 7 energías, no es posible aún asignarlas a cada estado de espín solo con esa información. Por esto, se construyó la matriz del operador S^2 para el trímero de oxígeno. Al diagonalizar esta matriz, se obtienen los valores propios, es decir, los correspondientes a la base acoplada para el trímero, así como el conjunto de vectores propios. Solo hace falta asignar esos valores propios del operador S^2 con las energías para determinar el estado correspondiente a cada uno de ellos.

Para hacer esto, se puede usar el método de traslapes entre los vectores propios de espín a asignar con la matriz de vectores propios del potencial. Como los operadores de S^2 y V conmutan, comparten un conjunto completo de vectores propios en común.

Los vectores propios obtenidos para el operador de potencial y para el operador S^2 mediante la diagonalización no son los mismos, pero no significa que este resultado sea incorrecto, sino que en los casos degenerados por espín se obtienen eigenvectores para el potencial que son combinaciones lineales de los vectores de dicho espín. Cualquier combinación lineal de los vectores propios es válida y el resultado sigue siendo un conjunto de eigenvectores.

Para el caso del septuplete y el singulete el método es muy sencillo ya que el traslape entre el vector de espín a seguir con los 7 vectores del potencial será exactamente 1.0 para el vector

que corresponda con potencial de ese estado y cero para los demás, ya que es exactamente el mismo eigenvector para el potencial y para el espín, y que es ortogonal a los demás vectores propios. Para el caso de los quintupletes y los tripletes, el método es menos preciso. Como los vectores de potencial son combinaciones lineales de los vectores de espín, no existe como tal una relación directa entre dichos eigenvectores. Lo que es cierto es que siempre se nota una clara relación entre los traslapes; para los vectores de los quintupletes siempre hay dos contribuciones distintas de cero y para los tripletes siempre hay tres, tal como indica la degeneración.

Con esto claro, puede realizarse el traslape entre los vectores propios. El valor más grande de traslape relacionará la energía con el espín de ese estado.

3.5 Optimización

Para el proceso de optimización, se utilizará un programa previamente elaborado por el Dr. Ramón Hernández. Para esto es necesario implementar la subrutina que calcula el potencial de cualquier trímero de oxígeno en una geometría y estado de espín dados por el optimizador. Posteriormente, se puede partir de distintas geometrías iniciales procurando que estas no tengan simetría para favorecer que se encuentren mínimos y no puntos silla, con el objetivo de explorar de la manera más completa posible la superficie de energía potencial en búsqueda de las estructuras de mínima energía para cada estado de espín.

Durante la optimización, es necesario asegurarse de que nos mantenemos en la misma SEP. Esto se logra siguiendo al estado que tenga el traslape más grande entre el vector propio del espín en cuestión con la matriz de vectores propios del potencial, tal como se mencionó en la sección de asignación de estados. Este método funciona para encontrar varias estructuras, sin embargo, hay una complicación adicional; cuando se siguen estados degenerados por espín, como son los quintupletes y los tripletes, puede ocurrir que estos estén demasiado cerca en energía, por lo que no es obvio quien tiene el traslape más grande ya que se tienen valores energéticos muy similares. Debido a esto, pueden existir intersecciones entre los estados. Siendo así el caso, el método comienza a perder justificación. La solución de este problema no es trivial y por lo tanto, no será tratado en este proyecto.

Por la complicación anterior, en adelante se reportarán únicamente las estructuras de más baja energía encontradas para cada estado de espín total, independientemente de cuál de los estados degenerados de ese mismo espín provengan.

Adicionalmente, es importante tomar en cuenta que por simetría, para cada uno de los mínimos encontrados deben existir otras dos estructuras equivalentes debido a que las moléculas de oxígeno son indistinguibles y es totalmente arbitraria la numeración que se les otorgue. Este comportamiento se encontró satisfactoriamente, y para evitar redundancia, únicamente se reportará una de las estructuras.

El optimizador utiliza el método de gradientes para el cálculo de las derivadas de manera numérica. Los gradientes se evalúan mediante diferencias centrales. Los parámetros fijados para el cálculo son: tolerancia de potencial, 1×10^{-2} meV; tolerancia en la norma del gradiente, 5×10^{-2} ; deltas de cambio en R , θ y ϕ de 5×10^{-3} y factor de escalamiento inicial 1.0.

3.6 Frecuencias y modos normales de vibración

Con el propósito de convencerse de que los mínimos encontrados por el optimizador son verdaderos mínimos y no puntos silla, además de obtener información de los valores de las frecuencias vibracionales y energías de punto cero, se procedió a hacer un cálculo de la matriz Hessiana para las geometrías mínimas obtenidas. Para esto, se escribió una subrutina que calcula los modos normales de vibración, siguiendo los siguientes pasos.

1. Construir la matriz Hessiana bajo la aproximación de diferencias centrales. Esto es creando un algoritmo que permita hacer desplazamientos pequeños de la geometría dada, en coordenadas cartesianas, calculando las segundas derivadas del potencial al hacer este movimiento respecto a las coordenadas que variaron, para cada elemento de matriz.
2. Dividir la matriz entre $\sqrt{m_1 m_2}$, para obtener la matriz Hessiana ponderada por masas.
3. Una vez obtenida la matriz Hessiana, diagonalizarla para obtener los valores propios, que corresponden a las constantes de fuerza de las vibraciones en la aproximación armónica.

Es importante notar que se construirá la matriz 18×18 , correspondiente a los movimientos de las coordenadas de los $3N$ átomos. Sabemos que 6 de esas entradas deben dar valores cercanos a cero, al tratarse de los grados de libertad rotacionales y traslacionales. Otros 3 valores, se espera también sean cercanos a cero, que son los correspondientes a los estiramientos del oxígeno molecular, cuya distancia consideramos fija para el cálculo del potencial.

4. Sacar la raíz de cada una de las constantes de fuerza para posteriormente dividirla entre 2π y hacer los cambios de unidades pertinentes para obtener las frecuencias vibracionales en cm^{-1} .
5. Para hacer más preciso el tratamiento del tema de los estiramientos de los oxígenos, se procederá a hacer una implementación de la aproximación armónica al potencial para este caso.
6. Una vez considerando la aproximación armónica, de los 18 eigenvalores 6 deben dar prácticamente cero, 3 el valor exacto de la frecuencia de vibración del oxígeno en el enlace O–O, y los otros 9 los modos normales de vibración del cúmulo.
7. Para calcular la energía de punto cero (*zpe*) se sumarán todos los modos normales de vibración y se multiplicará por $\frac{1}{2}$. Posteriormente se hará el cambio de unidades a meV para comparar con los valores de energía del pozo de potencial.

3.7 Intersecciones cónicas

Para identificar las intersecciones dictadas por simetría en los sistemas degenerados por espín, se puede elegir una estructura de alta simetría, como D_{3h} , y hacer una evaluación del potencial. Si se observa degeneración entre los dos estados, se procede a hacer un barrido de la energía en función de la distancia entre los centros de masa para estos, con el objetivo de identificar el punto de menor energía en la intersección.

Debido a la presencia de la intersección cónica, se encontraron dos mínimos equivalentes en la parte baja de la superficie, donde cada uno refleja a los dos estados electrónicos degenerados.

Por esta razón, es natural suponer que este par de estructuras provienen de un punto altamente simétrico que presentó el efecto de Jahn-Teller.

La búsqueda y caracterización de las intersecciones cónicas se realizará en un trabajo a futuro porque sobrepasa los objetivos de esta tesis.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Optimizaciones

De los procesos de optimización se obtuvieron los siguientes resultados. Se reportan los mínimos más estables para cada uno de los estados de espín en las tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4, donde se muestran las energías del estado convergido, así como su simetría y coordenadas de Jacobi por pares para la SEP del septuplete, los quintupletes, los tripletes y el singulete, respectivamente. Los mínimos se ordenan de la estructura de más baja a la de más alta energía.

Queda ahora analizar cada uno de los estados de espín y los resultados obtenidos para ellos.

4.1.1 $S = 3$

En el caso del septuplete, como ya hay trabajos previos que calculan las geometrías de mínima energía para este estado, consideramos como resultado satisfactorio el reproducir los resultados publicados. Para este estado de espín optimizamos las geometrías desde puntos arbitrarios sin simetría hasta cercanas a los mínimos conocidos, encontrando las siguientes estructuras, ilustradas en la figura 4.1 y caracterizadas en la tabla 4.1.

Las estructuras I, II y III corresponden con las reportadas en un trabajo previo del trímero de oxígeno,⁵ obteniendo las mismas energías y geometrías. Este resultado comprueba que el

análisis en base desacoplada coincide con el cálculo directo para el $S = 3$, donde el potencial de interacción se contruye a partir de la suma de los tres potenciales por pares para el dímero en el estado de máxima multiplicidad.

Estructura	Simetría	$E(\text{meV})$	Contribuciones por pares			
			$R(\text{Å})$	θ_a	θ_b	ϕ
I	C_2	-46.83	3.43	72.2	72.2	18.2
			3.42	73.5	73.5	19.3
			3.42	106.5	106.5	19.3
II	D_3	-46.22	3.39	102.8	77.1	133.5
			3.39	77.1	77.1	46.5
			3.39	77.2	102.8	133.4
III	C_{2v}	-42.65	3.30	90.0	92.4	90.0
			3.30	90.0	87.5	90.0
			4.18	36.8	36.7	180.0

Tabla 4.1: Geometría de las estructuras optimizadas para el septuplete

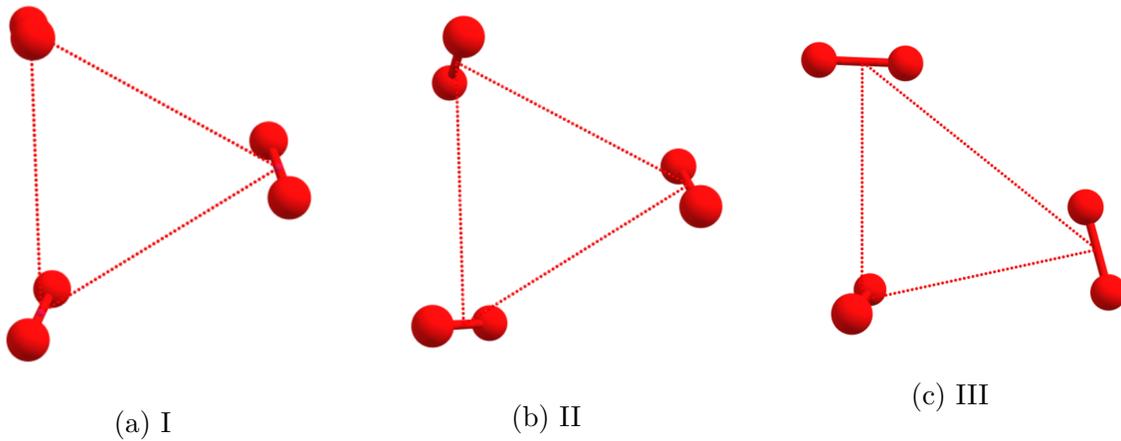


Figura 4.1: Estructuras de mínima energía para el septuplete

Adicionalmente, se encontraron puntos silla de orden superior que no se reportan en este trabajo. Comparado con los demás estados de espín, los mínimos encontrados para el septuplete son los de más alta energía, lo cual era de esperarse debido a que para cada par, la energía en el estado de máxima multiplicidad es mínima en la geometría X, y no es posible geoméricamente que todos los pares de un trímero tengan esa configuración.

4.1.2 $S = 2$

Del análisis de Clebsch-Gordan, sabemos que aparecen dos estados quintupletes que son distintos entre sí, los cuales en principio deben tener distintas superficies de energía potencial.

Para los estados quintupletes del trímero de oxígeno molecular se realizaron optimizaciones siguiendo a cada uno de los estados de espín, sin embargo, notamos un posible cruzamiento de estados, ya que ambos convergen en un mismo punto, el de mínima energía, al que denotamos estructura I, tabla 4.2, figura 4.2a.

Estructura	Simetría	$E(\text{meV})$	Contribuciones por pares			
			$R(\text{Å})$	θ_a	θ_b	ϕ
I	C_s	-54.07	3.13	90.0	90.0	0.0
			3.41	105.1	105.1	0.0
			3.41	105.1	105.1	0.0
II	C_{2v}	-44.34	3.30	90.0	91.7	90.0
			3.30	90.0	91.8	90.0
			4.11	36.8	143.2	0.0

Tabla 4.2: Geometría de las estructuras optimizadas para los quintupletes

En la figura 4.2b se muestra otro mínimo encontrado para el primer quintuplete, el cual es de la misma disposición geométrica que el mínimo III del septuplete, sin embargo, la distancia del par

2 – 3 es menor y tiene una energía de interacción más negativa, haciendo que la estructura en el quintuplete sea más estable. Es congruente la aparición de este mínimo similar al del septuplete ya que el estado con $S = 2$ sigue teniendo una alta multiplicidad aunque no sea la máxima, por lo que esperamos que haya una considerable participación de los potenciales del quintuplete del dímero al potencial total de interacción. Entonces así como los potenciales del dímero en estado quintuplete dieron origen totalmente al potencial del septuplete del trímero, ahora lo hacen en buena medida para el potencial del quintuplete.

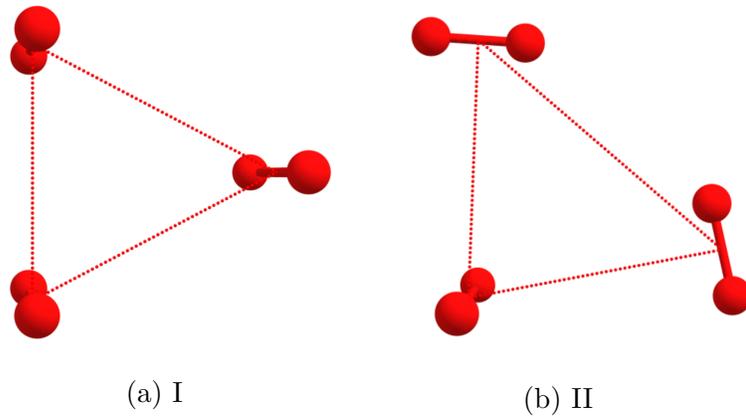


Figura 4.2: Estructuras de mínima energía para los quintupletes

4.1.3 $S = 1$

Los resultados de las optimizaciones obtenidos para los tres estados triplete se presentan en la tabla 4.3 y en la figura 4.3. Se encontraron cuatro mínimos para estas superficies, sin embargo, debido a las intersecciones entre estados, no es posible determinar si estos están en la misma SEP o pertenecen a superficies diferentes. Lo que sí es cierto es que son mínimos reales, como lo comprobaron los cálculos de frecuencias.

De manera semejante a como sucedió en el caso de los quintupletes se encontró un mínimo equivalente entre el triplete 1 y el triplete 2. Nuestra hipótesis es que hay una intersección cónica, por lo tanto, al optimizar estos estados llegan a un punto de simetría D_{3h} en el que se

cruzan, haciendo que ambos caigan al mismo mínimo, que es la estructura I.

Estructura	Simetría	$E(\text{meV})$	Contribuciones por pares			
			$R(\text{Å})$	θ_a	θ_b	ϕ
I	C_2	-66.92	3.05	88.7	89.6	6.9
			3.05	91.3	90.4	7.0
			3.42	97.6	97.6	9.4
II	C_{2v}	-66.52	3.30	90.0	90.0	0.0
			3.30	90.0	90.0	0.0
			2.92	90.0	90.0	0.0
III	C_{2v}	-60.70	3.23	90.0	90.0	0.0
			3.23	90.0	90.0	0.0
			3.13	90.0	90.0	0.0
IV	C_{2v}	-45.51	3.30	90.0	91.2	90.0
			3.30	90.0	88.8	90.0
			4.08	37.0	37.0	180.0

Tabla 4.3: Geometría de las estructuras optimizadas para los tripletes

El mínimo II, es de energía muy similar al I, pero con geometría más cercana al III, ya que únicamente difiere de esta en los valores de distancia entre centros de masa, R .

El mínimo III es de energía más alta que el I, pero de mayor simetría. Es diferente ya que el III es un C_{2v} y forma un triángulo isósceles con los centros de masa de las moléculas, con dos lados grandes y uno pequeño y el I es un C_2 , formando un triángulo isósceles con dos lados pequeños y uno grande. Esto se puede apreciar de mejor manera en las figuras 4.3c y 4.3a, respectivamente. Finalmente, en el caso del mínimo IV, se espera que sea de energía mucho más alta que los demás mínimos reportados ya que su geometría no es tan estable como la de los demás tripletes. En suma, se logró encontrar algunos de los estados más estables para el cúmulo en $S = 1$, sin

embargo, hay mucho aún por explorar de estas tres superficies, lo cual se realizará en un trabajo a futuro.

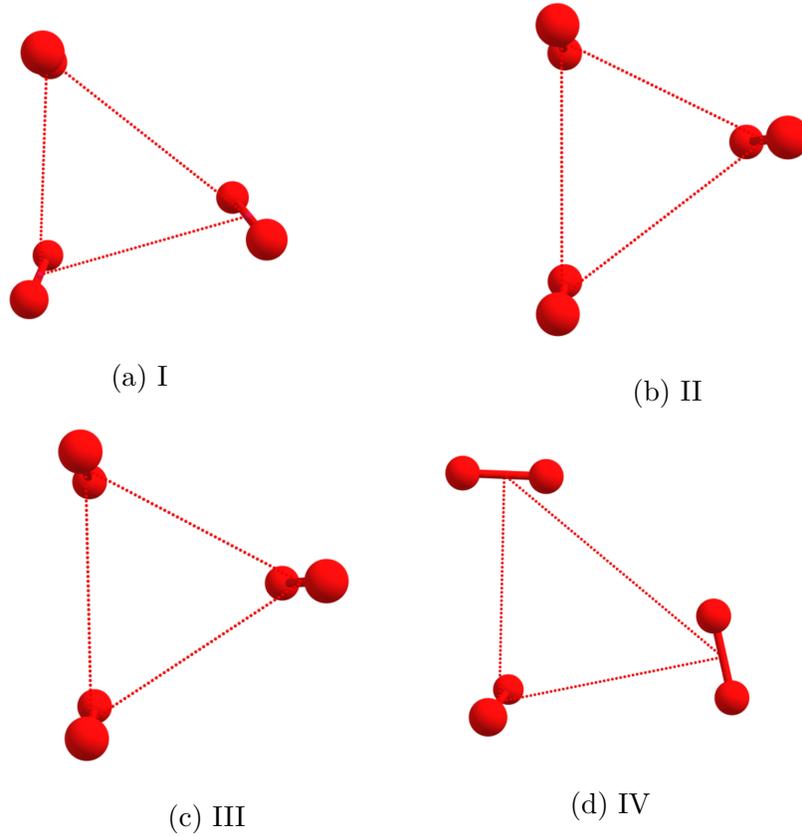


Figura 4.3: Estructuras de mínima energía para los tripletes

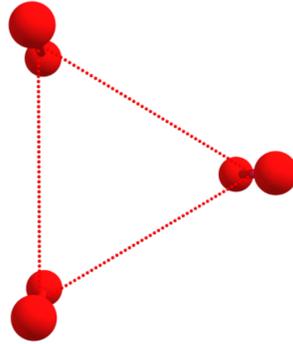
4.1.4 $S = 0$

Respecto al singulete, se encontró un mínimo que se muestra en la tabla 4.4 y la figura 4.4. El mínimo I es un punto de alta simetría, sin embargo, es estable en este estado de espín y no presenta el efecto de Jahn-Teller. Con grupo puntual D_{3h} , se convierte en la estructura más simétrica posible para el trímero de oxígeno, la cual no había sido representada en los otros estados de espín. Además de esto, es la conformación globalmente más estable encontrada para este cúmulo, con energía de -67.15 meV.

Como es completamente equivalente cualquiera de los pares, el potencial de interacción debería poder expresarse como la suma de tres interacciones iguales. Esta corresponde exactamente con los potenciales del triplete del dímero.¹⁷ A pesar de que la distancia R entre los centros de masa es más baja que la distancia óptima en el dímero en conformación H para el estado triplete, por aproximadamente 0.05\AA , no es tanto como para volver a la interacción repulsiva. Aún más, tratándose de que todos los pares están en conformación H, se contribuye a la estabilidad al ser la conformación óptima para los estados de baja multiplicidad.

Estructura	Simetría	$E(\text{meV})$	Contribuciones por pares			
			$R(\text{\AA})$	θ_a	θ_b	ϕ
I	D_{3h}	-67.15	3.13	90.0	90.0	0.0
			3.13	90.0	90.0	0.0
			3.13	90.0	90.0	0.0

Tabla 4.4: Geometría de la estructura optimizada para el singulete



(a) I

Figura 4.4: Estructura de mínima energía para el singulete

En resumen, el trímero de oxígeno molecular es más estable en el estado de mínima multiplicidad, que es el singulete, y su energía comienza a incrementar gradualmente, al menos para los mínimos más bajos de cada espín, mientras se incrementa la multiplicidad del cúmulo.

4.2 Frecuencias vibracionales

Una vez identificados los estados estacionarios para cada uno de los estados de espín del septuplete, se hizo el análisis de frecuencias para caracterizarlos. Como se describió brevemente en la sección anterior, los estados reportados son verdaderos mínimos, comprobados mediante la evaluación de la matriz Hessiana para cada una de las geometrías optimizadas en su estado de espín correspondiente. Además de esto, se encontraron estructuras correspondientes a estados de transición, pero su caracterización se dejará para un trabajo a futuro.

En las tablas 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8, se muestran las frecuencias vibracionales obtenidas para los mínimos del septuplete, los quintupletes, los tripletes y el singulete, respectivamente, etiquetados de la misma manera que como se abordaron en la sección anterior para mantener consistencia. Se presentan las 9 frecuencias correspondientes con los modos normales de vibración, ya que son los únicos grados de libertad del sistema, por considerar a los monómeros rígidos. De la matriz Hessiana de 18×18 se obtienen las 6 frecuencias correspondientes a las traslaciones y rotaciones del cúmulo completo, las cuales en nuestro caso no son exactamente cero, principalmente por error numérico, pero no exceden los 2.2 cm^{-1} , por lo que se pueden considerar despreciables y son perfectamente distinguibles del resto de las vibraciones. También se obtienen en todos los casos 3 vibraciones exactamente iguales a 1556.6 cm^{-1} , que es la frecuencia de estiramiento de los oxígenos, que por considerar rígidos en este análisis descartamos, pero que sirve para comprobar que la implementación del oscilador armónico para esta vibración funciona correctamente. Por lo tanto, las 9 frecuencias restantes son las correspondientes a los modos normales del cúmulo.

Para los septupletes se encuentra que las frecuencias de las estructuras I y II son muy parecidas, más no iguales, lo cuál tiene sentido ya que estas dos estructuras son muy cercanas tanto en geometría como en energía. La estructura III tiene valores de frecuencias menores, lo cual es consistente con una interacción menos atractiva.

En el caso de los quintupletes, se nota que las frecuencias para el mínimo II son más bajas que para la estructura I, lo cuál indica una correlación entre la energía del mínimo y las frecuencias vibracionales.

I	II	III
17.45	19.06	9.85
19.13	19.20	11.70
24.30	24.20	18.45
28.21	24.27	23.13
29.75	31.38	24.61
34.07	32.50	26.62
38.68	36.29	31.98
42.05	36.95	32.91
49.17	44.34	42.75

Tabla 4.5: Frecuencias de los 3 mínimos encontrados para el septuplete en cm^{-1}

I	II
17.16	9.30
24.03	13.99
29.20	23.50
32.13	23.99
36.41	28.48
38.46	29.02
49.36	31.97
59.05	32.93
61.87	44.51

Tabla 4.6: Frecuencias de los 2 mínimos encontrados para los quintupletes en cm^{-1}

Resultado del análisis de frecuencias para los tripletes se observan algunas cosas interesantes. En primera, el valor de las frecuencias tiende a incrementar conforme aumenta la estabilidad de la estructura analizada, sin embargo, este patrón parece invertirse parcialmente en la estructura III, que se se verá reflejado en una *zpe* más alta que la de las estructuras I y II.

I	II	III	IV
16.53	8.44	31.46	4.91
19.93	16.83	33.84	15.43
31.44	19.22	37.38	23.54
36.35	39.13	42.84	23.69
55.30	43.55	51.35	29.38
63.12	52.91	52.28	31.59
72.27	60.21	63.09	32.91
73.02	88.85	66.00	35.34
91.06	113.62	97.33	45.27

Tabla 4.7: Frecuencias para los 4 mínimos encontrados para los tripletes en cm^{-1}

Por último, es interesante el caso del mínimo I del singulete ya que es una estructura de alta simetría que pertenece al grupo puntual D_{3h} . Hay dos pares de frecuencias que son exactamente iguales y aunque el programa desarrollado no nos permite etiquetar cada modo por simetría, es posible determinar que este par de frecuencias degeneradas, debe también corresponder con las representaciones irreducibles degeneradas de este grupo puntual, que son E' y E'' .

Este efecto se observa también para la estructura II del septuplete que tiene simetría D_3 , sin embargo, está parcialmente opacado por error numérico, ya que hay tres pares de estructuras degeneradas que difieren únicamente en una décima de cm^{-1} . El resto de simetrías presentadas (C_2 , C_{2v} y C_s) no tiene representaciones irreducibles degeneradas.

I		
38.19	38.20	45.33
45.33	51.33	54.05
69.58	74.50	74.50

Tabla 4.8: Frecuencias del mínimo encontrado para el singulete en cm^{-1}

Adicionalmente al análisis de frecuencias, se calcularon las energías de punto cero, zpe , para los mínimos reportados. Estas energías tienen valores mucho más altos en proporción con el pozo de potencial que las esperadas para sistemas con enlace químico. Esto indica que en los sistemas débilmente ligados con interacciones de tipo van der Waals la energía de punto cero representa gran parte de la energía intrínseca del cúmulo. Debido a esto, al considerar la zpe junto con la energía del pozo, se encuentra que el cúmulo está aun más débilmente ligado, en aproximadamente un 50%. En la tabla 4.9 se muestra la comparación entre los valores del pozo de potencial, la energía de punto cero y las energías corregidas para los distintos mínimos.

Espín	Estructura	$E(\text{meV})$	$zpe(\text{meV})$	$E_c(\text{meV})$
3	I	-46.83	17.53	-29.30
	II	-46.22	16.66	-29.56
	III	-42.65	13.76	-28.89
2	I	-54.07	21.55	-32.52
	II	-44.34	14.73	-29.61
1	I	-66.92	28.46	-38.46
	II	-66.52	27.45	-39.07
	III	-60.70	29.48	-31.22
	IV	-45.51	15.00	-39.51
0	I	-67.15	30.44	-36.71

Tabla 4.9: Energías del pozo, energías de punto cero(zpe) y energías corregidas para los mínimos encontrados

Es evidente el efecto de incluir la energía de punto cero al cúmulo, ya que aumenta considerablemente la energía del sistema aún en el estado fundamental. Otro efecto que se observa al hacer esta corrección es que la separación energética entre los distintos mínimos disminuye respecto a que si solo se consideran las energías del pozo de potencial, siendo esto muy notorio principal-

mente en los tripletes, ya que de existir una separación de energía de más de 20 meV entre las estructuras II y IV, al considerar la *zpe* se vuelven casi degenerados estos mínimos. Aunque en menor medida, este efecto se presenta también en los mínimos del septuplete y los quintupletes.

Un comportamiento interesante es que en ocasiones, al incluir la energía de punto cero, se invierte el orden de estabilidad entre los mínimos. Estos resultados deben tomarse con cautela ya que se esperan efectos anarmónicos sustanciales debido a la debilidad de las interacciones. Lo más notorio es que al considerar únicamente la aproximación armónica, el orden de estabilidad entre el singulete, que mediante las optimizaciones se determinó que era la estructura de mas baja energía y los tripletes, se invierte, haciendo a estos de más baja energía.

4.3 Intersecciones cónicas

Durante las optimizaciones, se encontraron para los tripletes mínimos equivalentes al optimizar los distintos estados del mismo espín. Esto parece indicar que ambos son mínimos verdaderos para cada uno de los estados, y que provienen de una intersección cónica donde una estructura de alta simetría presenta el efecto de Jahn-Teller.

Para hacer esta comprobación, se elaboró un gráfico de la energía en función de la distancia entre los centros de masa de los tres tripletes en la simetría D_{3h} , mostrada en la figura 4.5. Se sabe que debe existir una degeneración doble por simetría, en todos los valores de distancia R , la cual se aprecia perfectamente para los tripletes 2 y 3. Apoyándonos de los datos numéricos, podemos comprobar que existe un cruce entre los tres estados, a una distancia entre centros de masa de 3.43 Å y energía -53.6922 meV, que además concide con ser el punto de mínima energía para la intersección. La tercera degeneración en el triplete 1 es accidental, ya que por el grupo puntual solo dos de ellas pueden ser dictadas por simetría.

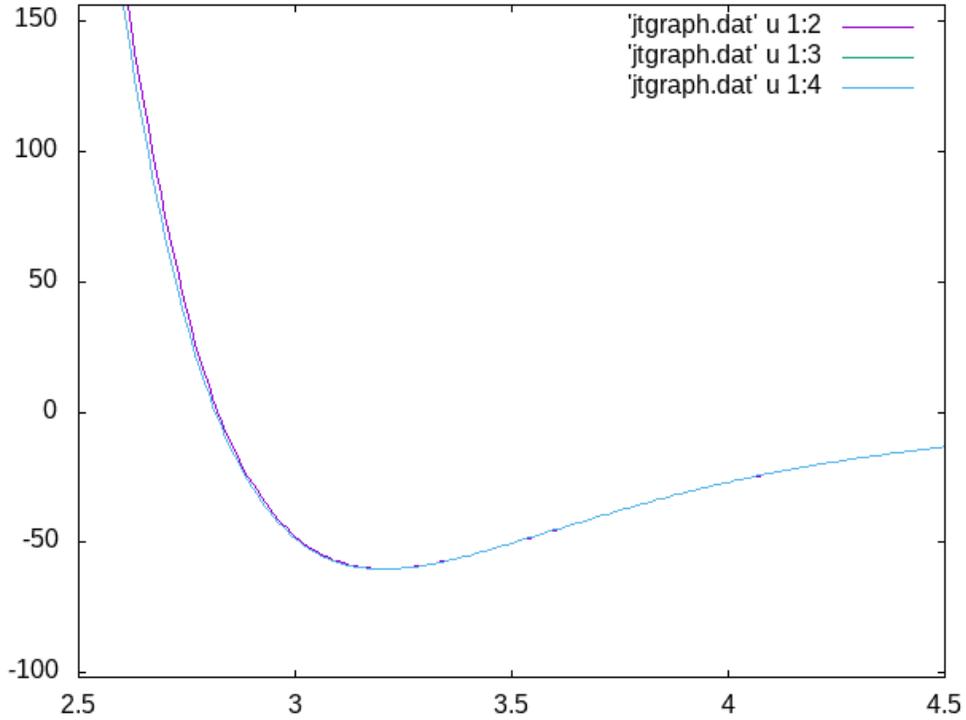


Figura 4.5: Estados triplete 1, 2 y 3 para geometría D_{3h}

Se puede hacer una conexión entre la intersección cónica y los mínimos encontrados. Como estos son estructuras equivalentes uno de otro, es posible que ambos provengan de la misma estructura de alta simetría, con efecto de Jahn Teller. Este comportamiento se muestra de manera más gráfica en la figura 4.6. En el punto de cruce está la estructura D_{3h} que posteriormente se deforma a C_2 para dar origen a las estructuras equivalentes del mínimo I. La diferencia energética entre la intersección cónica y los mínimos es de 13.23 meV.

A pesar de la existencia de la intersección cónica entre los tripletes 2 y 3, debido degeneración accidental con el triplete 1 no es posible predecir con exactitud de cuál SEP provienen los mínimos encontrados, ya que siempre existirá un punto donde las 3 superficies se crucen.

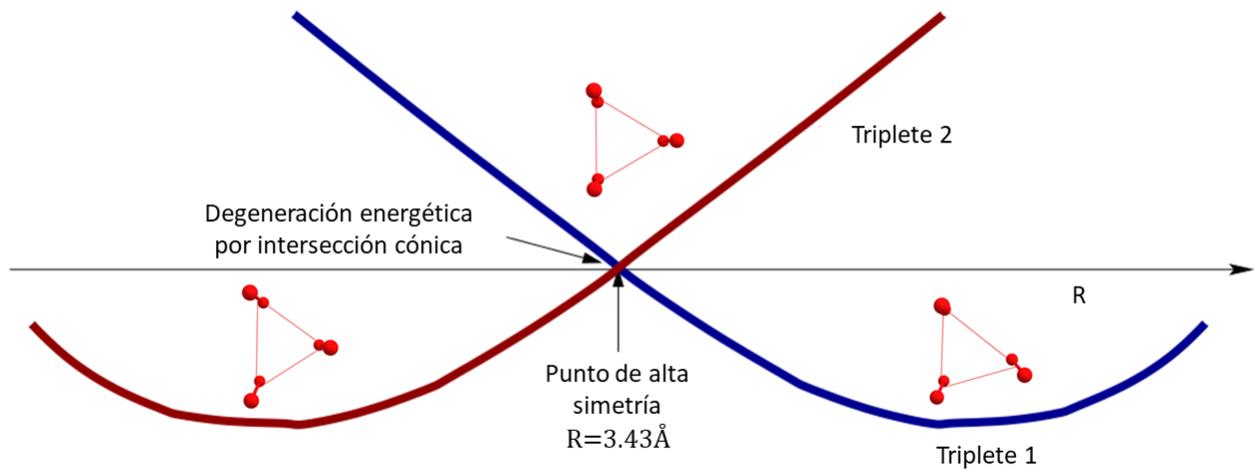


Figura 4.6: Efecto de Jahn Teller para los tripletes

Conclusiones

Mediante la aproximación por pares al potencial de interacción de los cúmulos de oxígeno molecular, junto con un adecuado análisis del operador de espín, puede encontrarse una relación entre los vectores propios de ambos operadores que permitan asignar cada valor de energía a su estado de espín correspondiente y de esta manera, optimizar las geometrías más estables para cada posible estado del trímero.

Para el septuplete y el singulete, se logró caracterizar de manera adecuada a las estructuras de mínima energía, sin embargo, para los quintupletes y los triplete, debido a su degeneración de espín, surgen complicaciones atribuidas a intersecciones entre las superficies, por lo que únicamente pudieron caracterizarse de manera adecuada los puntos estacionarios que se encuentren en la parte baja de estas superficies. Adicionalmente, se demostró la presencia de intersecciones dictadas por simetría, donde el efecto de Jahn-Teller es común en los estados degenerados por espín.

El análisis de frecuencias vibraciones es muy útil para caracterizar a los estados estacionarios encontrados por el optimizador, además, permite hacer correcciones a la energía del pozo de potencial incluyendo la energía de punto cero, que resulta ser de particular relevancia en estos sistemas débilmente ligados.

Se trató de hacer un estudio dinámico mediante el método de Monte Carlo Clásico, sin embargo, debido a problemas con la implementación computacional y la interpretación de resultados, se decidió dejar este análisis a futuro.

Perspectivas

- Caracterizar de manera detallada los mínimos para las distintas superficies degeneradas por espín. Así como las intersecciones cónicas que se presentan entre estas.
- Realizar cálculos *ab initio* para verificar la exactitud de los cálculos realizados para el trímero de oxígeno molecular mediante la aproximación de pares, así como comparar estructuras de los mínimos y estados de transición, energías y frecuencias vibracionales.
- Estudiar el potencial de interacción del trímero basándose en el Hamiltoniano de Heisenberg, para comparar con los resultados previamente obtenidos.
- Implementar al método de Algoritmos Genéticos la subrutina desarrollada para el cálculo de cualquier trímero de oxígeno, con el fin de encontrar mínimos adicionales a los descritos en este proyecto.
- Analizar mediante métodos de Monte Carlo Clásico al trímero de oxígeno en todos sus distintos estados de espín, para encontrar sus propiedades dinámicas y termodinámicas para ampliar la caracterización de estos sistemas.

Bibliografía

- [1] Xavier, G. D., Bernal-Uruchurtu, M. I. and Hernández-Lamonedá, R. Communication: Ab initio study of O₄H⁺: A tracer molecule in the interstellar medium? *J. Chem. Phys.* **141**, (2014).
- [2] Karman, T., Koenis, M.A.J., Banerjee, A., Parker, D. H., Gordon, I. E., Van Der Avoird, A., Van Der Zande, W. J., Groenenboom, G. C. O₂-O₂ and O₂-N₂ collision-induced absorption mechanisms unravelled. *Nat. Chem.* **10**, 549–554 (2018).
- [3] Misra, A., Meadows, V., Claire, M. and Crisp, D. Using dimers to measure biosignatures and atmospheric pressure for terrestrial exoplanets. *Astrobiology* **14**, 67–86 (2014).
- [4] Borden, W. T., Hoffmann, R., Stuyver, T. and Chen, B. Dioxygen: What Makes This Triplet Diradical Kinetically Persistent? *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9010–9018 (2017).
- [5] Hernández-Lamonedá, R., Pérez-Ríos, J., Carmona-Novillo, E., Bartolomei, M., Campos-Martínez, J. and Hernández, M. I. Properties of the molecular oxygen trimer from pairwise additive interactions. *Chem. Phys.* **399**, 80–85 (2012).
- [6] Carmona-Novillo, E., Bartolomei, M., Hernández, M. I., Campos-Martínez, J. and Hernández-Lamonedá, R. Ab initio rovibrational structure of the lowest singlet state of O₂-O₂. *J. Chem. Phys.* **137**, 114304 (2012).
- [7] Hernández-Lamonedá, R., Bartolomei, M., Hernández, M. I., Campos-Martínez, J. and Dayou, F. Intermolecular potential of the O₂-O₂ dimer. An ab initio study and comparison with experiment. *J. Phys. Chem. A* **109**, 11587–11595 (2005).

- [8] Aquilanti, V., Ascenzi, D., Bartolomei, M., Cappelletti, D., Cavalli, S., Vitores, M. D.C. and Pirani, F. Molecular beam scattering of aligned oxygen molecules. The nature of the bond in the O₂-O₂ dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10794–10802 (1999).
- [9] Bartolomei, M., Carmona-Novillo, E., Hernández, M. I., Campos-Martínez, J. and Hernandez-Lamoneda, R. Accurate ab initio intermolecular potential energy surface for the quintet state of the O₂ (g-3) - O₂ (g-3) dimer. *J. Chem. Phys.* **128**, 1–10 (2008).
- [10] Bartolomei, M., Hernández, M. I., Campos-Martínez, J., Carmona-Novillo, E. and Hernández-Lamoneda, R. The intermolecular potentials of the O₂-O₂ dimer: A detailed ab initio study of the energy splittings for the three lowest multiplet states. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5374–5380 (2008).
- [11] Calvo, F. and Torchet, G. Onset of crystalline order in oxygen clusters. *J. Cryst. Growth* **299**, 374–385 (2007).
- [12] Lundegaard, L. F., Weck, G., McMahon, M. I., Desgreniers, S. and Loubeyre, P. Observation of an O₈ molecular lattice in the ϵ phase of solid oxygen. *Nature* **443**, 201–204 (2006).
- [13] Crespo, Y., Fabrizio, M., Scandolo, S. and Tosatti, E. Collective spin 1 singlet phase in high-pressure oxygen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111**, 10427–10432 (2014).
- [14] Lewis, G. N. The magnetism of oxygen and the molecule O₄. *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2027–2032 (1924).
- [15] Perrier and Kamerlingh Onnes, H. *Phys. Comm. Leidew*, **139d**, (1914).
- [16] Bartolomei, M., Carmona-Novillo, E., Hernández, M. I., Campos-Martínez, J. and Hernández-Lamoneda, R. Global ab initio potential energy surfaces for the O₂($3\Sigma_g^-$) + O₂($3\Sigma_g^-$) interaction. *J. Chem. Phys.* **133**, 1–10 (2010).
- [17] Pérez-Ríos, J. and Hernández-Hernández, M. Resultados no publicados, IFF-CSIC, Madrid.
- [18] Atkins, P.W & Friedman, R.S. (1997). *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 3^o Ed. Malta.

- [19] Lowe, J. & Peterson, K. (2006). Quantum Chemistry, Elsevier, 3^o Ed. USA.
- [20] Szabo, A. & Ostlund, N. (2018). Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications, Inc., 1^o Ed. USA.
- [21] McQuarrie, D. & Simon, J. (1997). Physical Chemistry. A Molecular Approach, University Science Books, 1^o Ed. USA.
- [22] Atkins, P.W. & De Paula, J. (2010). Physical Chemistry, W. H. Freeman and Company 9^o Ed. USA.