

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



TESIS DOCTORAL

UN ESTUDIO DE LA LOCALIZACIÓN DE LOS
ORBITALES MOLECULARES DENTRO DE UNA
APROXIMACIÓN HARTREE-FOCK GENERALIZADA.
APLICACIÓN AL ESTADO FUNDAMENTAL DE LA MOLÉCULA BeH_2

ANTONIO L. GONZÁLEZ GUERRA

Las Palmas de Gran Canaria, 1994

2/1994-95
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, el aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.

Terminada la lectura y contestadas por el Doctorando las objeciones formuladas por los señores jueces del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de APTO CUM LAUDE
Las Palmas de G. C., a 26 de Octubre de 1994.
El Presidente: Dr. D. Francisco Rubio Royo,

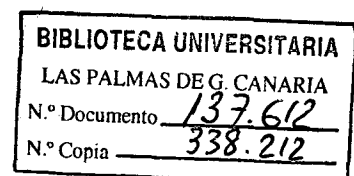
El Secretario: Dr. D. Pablo Martell Escobar,

El Vocal: Dr. D. Gerardo Delgado Barrio,

El Vocal: Dr. D. ~~Arturo~~ Hardisson de la Rosa,

El Vocal: Dr. D. Luis Alberto Montero Cabrera,

El Doctorando: D. Antonio Luis González Guerra



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DOCTORADO EN FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE FÍSICA FUNDAMENTAL

UN ESTUDIO DE LA LOCALIZACIÓN DE LOS ORBITALES
MOLECULARES DENTRO DE UNA APROXIMACIÓN HARTREE-FOCK
GENERALIZADA. APLICACIÓN AL ESTADO FUNDAMENTAL DE LA
MOLECULA BeH_2

Tesis presentada por Antonio L. González Guerra y dirigida por el Dr.
Yves Gabriel Smeyers Guillemín y el Dr. Juan Manuel Martín González

Los Directores

El Doctorando

Fdo. de Yves Smeyers y Dr. Martín González Fdo.: A.L. González Guerra

Las Palmas de Gran Canaria 2 de Septiembre de 1994

A Reyes, Yaiza y Jonay
A mis padres

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Física de la U.L.P.G.C., y en la Unidad Estructural de Química Teórica del Instituto de Estructura de la Materia del C.S.I.C., bajo la dirección de los Doctores Don Y. G. Smeyers Guillemín y Don Juan Manuel Martín González, a quienes deseo expresar mi más profunda gratitud por su orientación durante estos años, y por su ayuda y ánimos en la realización del mismo.

También deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Don Lorenzo Doreste Suárez por su apoyo constante. Quisiera aprovechar, además, esta oportunidad para manifestar mi reconocimiento al Profesor Doreste Suárez por su empeño y dedicación para la implantación de un tercer ciclo de Física Fundamental, y en la formación del grupo de investigación de Física Atómica, Molecular y Nuclear en esta universidad. Reconocimiento este que hago extensible a los profesores Pablo Martel, Juan Miguel Gil y Francisco Ruano.

Asimismo, deseo mostrar mi agradecimiento al Dr. D. Pedro Fernández Serra por su desinteresada ayuda, sus útiles discusiones y su amistad manifestada durante mi corta estancia en la Unidad Estructural de Química Teórica, continuada a lo largo de la extensa

correspondencia electrónica que hemos mantenido. Igualmente hago extensible este agradecimiento al Dr. Vicente Botella, a Raúl González Jonte, al Dr. Obis Castaños, a M^a Belén Ruiz a la Sta. Alicia Fernández y demás miembros de la Unidad Estructural.

Agradezco también a D. Manuel Galán, y a los demás miembros del CEANI y del CICEI de la U.L.P.G.C., por las facilidades dadas y asesoramiento en la utilización de los medios de cálculo y comunicaciones disponibles en esta universidad.

Por último, quiero expresar mi gratitud al Profesor Sergio Santana Martín y a todos los compañeros del Departamento de Física de la U.L.P.G.C., por su colaboración y ayuda gracias a la cual he podido aprovechar las cortas estancias del Profesor Smeyers en esta Universidad en los momentos claves de este trabajo.

ÍNDICE

| | | |
|------------|--|----|
| CAPÍTULO 1 | INTRODUCCIÓN GENERAL | 1 |
| CAPÍTULO 2 | MODELOS DE FUNCIÓN DE ONDA PARA SISTEMAS MOLECULARES | 7 |
| 2.1 | ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA UN SISTEMA MOLECULAR. SEPARACIÓN DEL MOVIMIENTO NUCLEAR Y ELECTRÓNICO | 7 |
| 2.2 | EL CAMPO AUTOCONSISTENTE. MODELO DE HARTREE-FOCK | 11 |
| 2.3 | EL MODELO HARTREE-FOCK PARA CAPAS CERRADAS | 18 |
| 2.4 | EL MODELO RHF PARA SISTEMAS MOLECULARES | 20 |
| 2.4.1 | ECUACIONES DE ROOHTHAAN. | 23 |
| 2.4.2 | TEOREMA DE BRILLOUIN | 25 |
| 2.4.3 | MÉTODO DE EXPANSIÓN BASADO EN EL TEOREMA DE BRILLOUIN. | 28 |
| 2.5 | ESQUEMA GENERAL DEL MODELO RHF | 31 |
| 2.6 | CORRELACIÓN ELECTRÓNICA | 34 |
| 2.6.1 | TIPOS DE CORRELACIÓN | 37 |
| 2.6.2 | ENERGÍA DE CORRELACIÓN | 39 |
| 2.6.2 | MÉTODOS QUE INTRODUCEN CORRELACIÓN ELECTRÓNICA | 40 |
| 2.7 | INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES | 42 |
| 2.8 | MODELOS HARTREE-FOCK NO RESTRINGIDOS | 44 |
| 2.8.1 | MODELO HARTREE-FOCK NO RESTRINGIDO DE SPIN (s-UHF) | 45 |
| 2.9 | MODELOS HARTREE-FOCK EXTENDIDOS (EHF) | 48 |
| 2.9.1 | MODELO HARTREE-FOCK PROYECTADO DE SPIN (s-PHF) | 49 |

| | | |
|--------|--|------------|
| 2.9.2 | MODELO HARTREE-FOCK SEMIPROYECTADO DE SPIN (s-HPHF) | 56 |
| 2.9.3 | ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN HPHF. | 60 |
| 2.9.4 | DEGENERACIÓN DE SPIN | 65 |
| | 2.10 MODELOS HARTREE-FOCK BASADOS EN | |
| | PROYECTORES NO ORTOGONALES. | 67 |
| 2.10.1 | ESQUEMA GI DE GODDAR III | 68 |
| 2.10.2 | ALGUNOS MODELOS MULTICONFIGURACIONALES BASADOS EN | |
| | PROYECTORES NO ORTOGONALES | 70 |
| | 2.11 ORBITALES MOLECULARES | 71 |
| 2.11.1 | LOCALIZACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES | 79 |
| | 2.12 MODELO DE ENLACE DE VALENCIA (VB) | 81 |
| 2.12.2 | LA FUNCIÓN VB PARA MOLECULAS POLIELECTRÓNICAS | 89 |
| 2.12.3 | TRATAMIENTO DE ENLACE DE VALENCIA DEL DIHIDRURO DE | |
| | BERILIO | 96 |
| 2.12.4 | EL MODELO DE ENLACE DE VALENCIA GENERALIZADO | 100 |
| | CAPÍTULO 3 EL MODELO OMEGA Y SU APLICACIÓN A PEQUEÑOS | |
| | SISTEMAS MOLECULARES | 102 |
| 3.1 | EL MODELO OMEGA. ANTECEDENTES. | 102 |
| 3.2 | EL OPERADOR DE PROYECCIÓN OMEGA | 109 |
| 3.3 | LA FUNCIÓN OMEGA PARA SISTEMAS | |
| | MOLECULARES DE CAPAS COMPLETAS | 112 |
| 3.4 | ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN OMEGA. MATRIZ | |
| | DENSIDAD | 115 |
| 3.4.1 | MATRIZ DENSIDAD DE LA FUNCION OMEGA | 116 |
| 3.4.2 | ORBITALES NATURALES Y NÚMEROS DE OCUPACIÓN | 119 |
| 3.4.3 | EQUIVALENCIA CONFIGURACIONAL | 122 |
| 3.5 | DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE CÁLCULO | 124 |

| | |
|--|------------|
| 3.5.1 FUNCIONES DE BASE. INTEGRALES MONO Y BIELECTRÓNICAS | 124 |
| 3.5.2 CÁLCULO DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ | 128 |
| 3.5.3 PROCEDIMIENTO AUTOCONSISTENTE | 133 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 136 |
| 4.1 FUNCIONES DE BASE Y ORBITALES DE PARTIDA | 136 |
| 4.2 ORBITALES MOLECULARES OMEGA Y ENERGÍA PARA EL ESTADO FUNDAMENTAL DEL DIHIDRURO DE BERILIO | 140 |
| 4.3 ORBITALES NATURALES. EQUIVALENCIA CONFIGURACIONAL DE LA FUNCIÓN OMEGA PARA EL DIHIDRURO DE BERILIO. | 156 |
| 4.4 LA FUNCIÓN HPHF PARA EL DIHIDRURO DE BERILIO. EQUIVALENCIA CONFIGURACIONAL. | 168 |
| 4.5 LA FUNCIÓN OMEGA MULTIESTRUCTURAL | 174 |
| CAPÍTULO 5 RESUMEN, CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS | 178 |
| APÉNDICE | 184 |
| BIBLIOGRAFÍA | 192 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

Desde que Le Bel y Van't Hoff propusieron su teoría de la valencia, está admitido que el átomo de carbono presenta enlaces equivalentes y orientados según los vértices de un tetraedro. En efecto, el metano polisustituido no presenta isómeros.

A partir del desarrollo de la mecánica cuántica, Mulliken y Hund, y, después, Heitler y London propusieron los métodos de los Orbitales Moleculares (MO) y de Enlace de Valencia (VB), respectivamente para el estudio de sistemas moleculares.

El modelo VB suponía ya un conocimiento previo de la topología de la molécula en enlaces orientados, mientras que el modelo MO se aplicó inicialmente a sistemas electrónicos deslocalizados como el sistema π de la molécula de benceno. El modelo MO se popularizó más tarde gracias al desarrollo de Hückel, mientras que el modelo VB tropezaba con serias dificultades.

Con la aparición del método de Roothaan para la determinación de los orbitales moleculares, dentro del

marco del modelo en capas de Hartree-Fock, el uso del modelo MO se generalizó; tanto es así que hoy en día la inmensa mayoría de los cálculos están llevados a cabo dentro de esta aproximación. Pero pronto se tropezó con el inconveniente de que los orbitales moleculares Roothaan-Hartree-Fock estaban deslocalizados y, se transformaban de acuerdo con las representaciones irreducibles de la molécula. Así por ejemplo, el metano presentaba un orbital MO de simetría a_1 , cuasi esférico, y tres orbitales de simetría t_1 , cuasi de simetría p. Esta descripción no cuadraba con los cuatro enlaces equivalentes orientados según los vértices de un tetraedro. Fue por esta razón que Mulliken recordó que los orbitales Roothaan-Hartree-Fock estaban definidos salvo una transformación unitaria. Aprovechó esta propiedad para obtener 4 orbitales RHF equivalentes, localizados según los vértices de un tetraedro.

Pero este procedimiento de localización era, en cierta manera, arbitrario ya que no se apoyaba en ningún criterio energético, sino topológico.

Hoy en día existen varios procedimientos de localización de los orbitales moleculares RHF. Unos se apoyan en el principio de máximo recubrimiento entre los orbitales, otros se apoyan en el criterio de mínima energía de repulsión electrónica, aunque ninguno de estos

localiza con un criterio variacional dado que los orbitales RHF están determinados salvo una transformación unitaria.

Simultáneamente, se desarrolló la Teoría de Enlace de Valencia (VB) y gracias a las reglas de Rumer se establecía el número de estructuras covalentes que había que tener en cuenta, en sistemas electrónicos deslocalizados como el Benceno. Este número de estructuras, coincidía con el número de estados de una determinada multiplicidad que se podía construir gracias al diagrama de ramificación.

Por otro lado, Fischer-Llamars establecía una conexión entre los métodos VB y OM, en el caso de la molécula de hidrógeno, encontrando que el modelo VB sólo considera las estructuras covalentes, mientras que el modelo MO considera las estructuras covalentes e iónicas como equiprobables sobreestimando, generalmente mucho, éstas últimas.

Más recientemente, Goddard desarrolló un modelo en el cual construye una serie de operadores, basados en los grupos de simetría, que proporcionan funciones de onda que satisfacen el principio de Pauli y son, simultáneamente funciones propias de spin. Goddard aplicó su modelo al estudio de pequeños sistemas moleculares

pero el modelo resultaba inabordable en aquella época teniendo que recurrir, para ello a simplificaciones. Asimismo propone un modelo restringido de Enlace de Valencia Generalizado (GVB)

En esta última década, se desarrolló en la Unidad Estructural de Química Teórica del Instituto de Estructura de La Materia, CSIC, en colaboración con la ETSII de Las Palmas de Gran Canaria un modelo de función de onda, de capas desdobladas, DODS, tipo Hartree-Fock Generalizado, llamado modelo Omega. Se aplicó y desarrolló dicho modelo a pequeños sistemas atómicos y a moléculas diatómicas. Fue objeto de la la Tesis Doctoral de D. Juan Manuel Martín González y de numerosas publicaciones en revistas internacionales.

El objeto de este trabajo, es la aplicación del modelo Omega a un sistema triatómico con el fin de estudiar la localización de los orbitales moleculares. En efecto, la función Omega proporciona unos orbitales determinados unívocamente y localizados variacionalmente. En este trabajo, se desarrolla también un procedimiento para la determinación de la función de onda Omega para el estado fundamental singlete de sistemas moleculares de seis electrones.

La presente Memoria se divide en cinco capítulos. El capítulo 1 es una introducción general. En el capítulo 2 se pasa revista al modelo Hartree-Fock restringido (RHF) así como al método de Roothaan para la determinación de los orbitales moleculares, asimismo se estudian los modelos de capas desdobladas DODS, como los modelos Hartree-Fock no restringido (UHF), semiprojectado (HPHF) y projectado (PHF), que introducen ciertos efectos de correlación electrónica en la función de onda.

En este mismo capítulo se describen también los modelos de Goddard, algunos modelos multiconfiguracionales, así como el de enlace de valencia generalizado autoconsistente (GVB).

En el capítulo 3, se estudian las propiedades del operador Omega, de la función de onda Omega y se compara con la función G1 de Goddard y la función de enlace de valencia. Se analiza la función de onda Omega en términos de configuraciones naturales. Finalmente se describe el método para la determinación de los orbitales moleculares Omega.

En el capítulo 4, se exponen los resultados obtenidos para el sistema molecular de 6 electrones triatómico BeH_2 . Asimismo, se discute la localización de los orbitales moleculares para las posibles estructuras,

tanto iónicas como covalentes en función de la distancia molecular para la disociación asimétrica (simple) y simétrica (doble). En este mismo capítulo se exponen y discuten los resultados obtenidos para la función de onda multiestructural.

Finalmente, en el capítulo 5 se hace un resumen del trabajo realizado en la Tesis Doctoral, y de las principales conclusiones que de éste se derivan. También se mencionan los trabajos de investigación que esta Tesis deja abiertos.

CAPÍTULO 2

MODELOS DE FUNCIÓN DE ONDA PARA SISTEMAS MOLECULARES

2.1 ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA UN SISTEMA MOLECULAR. SEPARACIÓN DEL MOVIMIENTO ELECTRÓNICO Y NUCLEAR

Nuestro interés se centra en el estudio mecanocuántico, no relativista, de un sistema de n electrones y m núcleos en un estado estacionario. Para ello, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H\Psi = E\Psi$$

2.1.1

donde H es el operador hamiltoniano no relativista del sistema que, utilizando unidades atómicas (Sena, 1969), considerando sólo interacciones del tipo electrostático y en ausencia de perturbaciones externas viene dado por

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{a=1}^m \frac{1}{2M_a} \Delta_a - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_{ia}} + \\ + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^m \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^m \sum_{b>a}^m \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

2.1.2

donde R y r hacen referencia a las posiciones de los núcleos y electrones respectivamente, Z_a es la carga del núcleo A y M_a es la razón entre la masa de dicho núcleo y la del electrón.

La expresión anterior pone de manifiesto la dificultad que entraña la búsqueda de los estados estacionarios para un sistema tan complejo. Sin embargo, afortunadamente, son posibles simplificaciones que facilitan la resolución aproximada de [2.1.1]

En efecto, si consideramos que la masa del electrón es despreciable frente a la de los núcleos, mientras que las fuerzas a las que están sometidos electrones y núcleos son de intensidades comparables, podemos concluir que los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos, y, en consecuencia, estos dos movimientos pueden, con muy buena aproximación, estudiarse separadamente.

Esta es la base de la aproximación de Born-Oppenheimer en la cual, en una primera aproximación, para el estudio del movimiento electrónico, se desprecia en [2.1.2] el segundo sumando y la repulsión entre los núcleos se supone constante.

El resto de los términos de [2.1.2] forman el llamado Hamiltoniano electrónico

$$H_{elec.} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

2.1.3

La ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico se escribe entonces

$$H_{elec.} \Psi_{elec.} = E_{elec.} \Psi_{elec.}$$

2.1.4

Su resolución nos proporcionará para cada conformación nuclear, la función de onda electrónica

$$\Psi_{elec.} = \Psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{R}_a)$$

Ésta, depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y, paramétricamente, de las coordenadas nucleares.

Igualmente, de la resolución de [2.1.4] se obtiene el valor de la energía electrónica que también depende de las coordenadas nucleares

$$E_{elec} = E_{elec}(R_a)$$

El valor de la energía total se obtiene añadiendo, a la energía electrónica, la de repulsión entre los núcleos fijos

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_{a=1}^m \sum_{b>a}^m \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

Una vez resuelto el problema electrónico, se puede abordar el movimiento de los núcleos, en el campo promediado de todos los electrones.

2.2 EL CAMPO AUTOCONSISTENTE. MODELO DE HARTREE-FOCK

En este punto abordaremos el problema de la resolución de la ecuación electrónica [2.1.4], para un sistema atómico o molecular de n electrones.

En el caso del átomo de hidrógeno, el problema se reduce al de una partícula ficticia en un potencial central y, debido a ello, su resolución es exacta. Pero al aumentar el número de electrones, se hace necesario el uso de aproximaciones.

Cada electrón estará sometido a la atracciones de todos los núcleos, y a las repulsiones debidas a los demás electrones del sistema. Así, el término de repulsión interelectrónica, que da cuenta de esto último, impide la resolución exacta de [2.1.4].

En 1928, Hartree propuso reemplazar en el Hamiltoniano [2.1.3] los términos bielectrónicos, por una suma de potenciales monoelectrónicos efectivos en la forma (Smeyers 1990)

$$\hat{G}_i(r_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\varphi_j \varphi_j^*}{r_{ij}} d\tau_j$$

2.2.1

donde el sumatorio indica que se tienen en cuenta las interacciones entre todos los electrones $j \neq i$

Así, sustituyendo en [2.1.3] el operador de repulsión $\sum \frac{1}{r_{ij}}$ por el operador \hat{G}_i , podemos comprobar que las variables de cada uno de los electrones se separan, quedando el hamiltoniano como suma de hamiltonianos monoeléctricos, y la ecuación [2.1.4] puede ahora escribirse como

$$\sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \hat{G}_i(r_i) \right) \Psi = E\Psi$$

2.2.2

La solución Ψ , puede ahora expresarse como un producto de n funciones φ monoeléctricas, conocido como "producto de Hartree".

$$\Psi = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n$$

2.2.3

Cada una de estas funciones monoeléctricas φ_i , dependen de las coordenadas de espacio y de spin de cada electrón, y son soluciones de las ecuaciones monoeléctricas

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \hat{G}_i(r_i) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

2.2.4

Ecuaciones conocidas como **Ecuaciones de Hartree**, que pueden escribirse en forma simplificada como

$$\hat{F}_i \varphi_i^i = \varepsilon_i \varphi_i^i$$

2.2.5

donde $\hat{F}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \hat{G}_i(r_i)$.

Cada electrón se encuentra ahora descrito por una función monoeléctronica φ_i^i , llamada **orbital**, caracterizada por el valor propio ε_i . En φ_i^i el subíndice caracteriza a la función y, el superíndice representa las coordenadas del electrón **i**.

Como el operador \hat{F}_i no depende de las coordenadas de spin la función φ_i podrá factorizarse como un producto de una parte espacial y una de spin

$$\varphi_i^i = \phi_i^i \alpha_i^i$$

la cual es conocida con el nombre de spinorbital.

Como hemos visto el operador \hat{G}_i es diferente para cada electrón i , y, por tanto, lo es \hat{F}_i . De esta manera resulta que los spinorbitales no son necesariamente ortogonales entre sí.

Puede comprobarse que \hat{F}_i es hermítico y conmuta con los operadores S^2 y S_z . Además, cuando \hat{F}_i es esféricamente simétrico, este operador conmuta con los operadores de momento angular, \hat{L}_i^2 y \hat{L}_{z_i} , así las soluciones de las ecuaciones [2.2.5] que corresponden a los mismos números cuánticos n y l , aunque diferente número m , tienen idéntica parte radial (Smeyers 1990)

Hartree no hace ninguna suposición sobre la forma de la función de onda, en particular sobre la condición de ser antisimétrica. La función de onda así obtenida, no cumple por tanto el principio de indiscernibilidad.

En el año 1930, Fock replantea la definición del operador \hat{G}_i con funciones antisimétricas. Para ello utiliza una función determinantal construída con spinorbitales de la forma

$$\|\varphi_1^1 \varphi_2^2 \dots \varphi_n^n\| = \begin{vmatrix} \varphi_1^1 & \varphi_2^2 & \dots & \varphi_n^n \\ \varphi_1^2 & \varphi_2^2 & \dots & \varphi_n^2 \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \varphi_1^n & \varphi_2^n & \dots & \varphi_n^n \end{vmatrix}$$

2.2.6

esta forma funcional es llamada determinante de Slater.

Los spinorbitales φ_i con los que se construye el determinante, son generalmente ortonormales

$$\langle \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle = \delta_{ij}$$

2.2.7

donde δ_{ij} es la delta de Krōneker

Esta condición de ortonormalidad, no supone ninguna restricción cuando la función de onda tiene la forma de un único determinante de Slater. (Smeyers 1990)

La energía media de repulsión sufrida por el electrón i se expresa ahora por el valor medio de un operador de repulsión \hat{G}_i distinto del que aparece en el modelo de Hartree

$$\langle \varphi_i^i | \hat{G}_i | \varphi_i^i \rangle = \sum_{j \neq i} \langle \hat{A}\Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \hat{A}\Psi \rangle$$

2.2.8

donde \hat{A} es el operador antisimetrizador

$$\hat{A}\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \|\varphi_1^1 \varphi_2^2 \dots \varphi_n^n\|$$

2.2.9

Teniendo en cuenta las reglas para el cálculo de elementos de matriz entre determinantes de Slater, contruídos con spinorbitales ortogonales (Smeyers, 1970), se encuentra después de algunas transformaciones que el operador de repulsión adopta ahora la forma (Smeyers 1990)

$$\hat{G}_i = \sum_{j \neq i}^n \left[\int \frac{\varphi_j^{*j} \varphi_j^j}{r_{ij}} d\tau_j - \frac{\varphi_i^j}{\varphi_i^i} \int \frac{\varphi_j^{*i} \varphi_j^j}{r_{ij}} d\tau_j \right]$$

2.2.10

donde el índice j se extiende a todos los valores incluyendo el i.

El primer sumando de [2.2.10] se corresponde con el potencial efectivo del modelo de Hartree, mientras que el segundo proviene del intercambio entre las coordenadas de dos electrones. Se observa también que no hay términos correspondientes al intercambio entre más de dos partículas, lo que se debe a las condiciones de ortogonalidad entre los orbitales impuestas.

El primer término de la ecuación [2.2.10] tiene un carácter puramente electrostático, y, es conocido como término de coulomb, mientras que el segundo recibe el nombre de término de intercambio. Estos dos términos, que

son de hecho operadores, se representan por los símbolos \hat{J}_i^j y \hat{K}_i^j respectivamente.

De acuerdo con las consideraciones anteriores, el operador de repulsión [2.2.10] se puede ahora poner como

$$\hat{G}_i = \sum_{j=1}^n (\hat{J}_i^j - \hat{K}_i^j)$$

2.2.11

sustituyendo esta última en [2.2.2] queda, para cada orbital, una ecuación de la forma

$$\left(\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \sum_j (\hat{J}_i^j - \hat{K}_i^j) \right) \varphi_i^i = \varepsilon_i \varphi_i^i$$

2.2.12

equivalente a la [2.2.4] del modelo de Hartree, y que puede también expresarse de la forma

$$\hat{F}_i \varphi_i^i = \varepsilon_i \varphi_i^i$$

2.2.13

Siendo \hat{F}_i el operador de Fock

$$\hat{F}_i = \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \sum_j (\hat{J}_i^j - \hat{K}_i^j) \right)$$

2.2.14

Las ecuaciones [2.2.13] se denominan ecuaciones de Hartree-Fock y pueden derivarse también de la condición necesaria para que la energía sea un extremal.

2.3 EL MODELO HARTREE FOCK PARA CAPAS CERRADAS

Se define un sistema cuántico de capas cerradas como un sistema en el cual los momentos de spin están totalmente compensados. Para este caso, cuya importancia radica en que las mayoría de la moléculas pertenecen a esta categoría, se ha desarrollado una versión particular del modelo HF, conocida como modelo RHF.

En este modelo, se asignan dos electrones de spin opuesto a cada orbital. La función de onda del sistema toma ahora la forma

$$\Psi = \tilde{A}(\varphi_1^1 \overline{\varphi}_1^2 \varphi_2^3 \overline{\varphi}_2^4 \dots \varphi_n^{2n-1} \overline{\varphi}_n^{2n})$$

2.3.1

donde la barra sobre los spinorbitales representa un orbital en la misma subcapa con función de spin beta, y el índice n es ahora el número de pares o capas electrónicas

Introduciendo esta función en la ecuación [2.2.10] e integrando sobre las variables de spin obtenemos

$$\hat{G}_i = \sum_{j \neq i}^n (2\hat{J}_i^j - \hat{K}_i^j)$$

2.3.2

donde los términos de intercambio, entre spinorbitales de diferente spin, se han anulado. De esta manera, la función de onda RHF es autoestado de spin.

La ecuación de Hartree-Fock correspondiente toma ahora la forma

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i}^n (2\hat{J}_i^j - \hat{K}_i^j) \right) \varphi_i^i = \varepsilon_i \varphi_i^i$$

2.3.3

donde la ε_i es la energía del electrón i en el campo de los demás.

Teniendo ahora en cuenta que

$$\sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$$

de [2.1.3] y [2.3.2] se obtiene, para la energía electrónica total, la expresión

$$E = \sum_p^n \left[2 \langle \varphi_p^i | H_i^o | \varphi_p^i \rangle + \sum_q^n \langle \varphi_p^i | (2\hat{J}_i^q - \hat{K}_i^q) | \varphi_p^i \rangle \right]$$

2.3.4

2.4 EL MODELO RHF PARA SISTEMAS MOLECULARES

El operador de Fock \hat{F}_i [2.2.14] depende de los orbitales a través de los términos \hat{J}_i^j y \hat{K}_i^j , y, por lo tanto, la resolución del sistema de ecuaciones [2.2.14] ha de hacerse por métodos iterativos. Esto supone en la práctica la resolución de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales que puede llevarse a cabo por varios procedimientos, entre los que destaca el original de Hartree, y el de Roothaan.

El procedimiento de Hartree, desarrollado para sistemas atómicos, consiste en identificar la parte angular de los orbitales con unos armónicos esféricos, lo que puede hacerse asumiendo la conmutación del operador \hat{F}_i con \hat{L}_i^2 y \hat{L}_{zi} , y, en consecuencia, resolver numéricamente sólo la parte radial del sistema. Este procedimiento presenta el inconveniente de proporcionar unos orbitales en forma de tabla numérica de doble entrada, y, además, no es válido para moléculas pues implicaría la

resolución de ecuaciones integro-diferenciales de más de una variable.

Para poder extender la utilización del modelo de HF al campo de las moléculas, Roothaan (1951) propuso un procedimiento en el que los orbitales se expansionan analíticamente en unas funciones de base conocidas

En este procedimiento, utilizado anteriormente por Coulson (1938), y sistematizado por Roothaan y Hall (1950-1952), los orbitales, tanto en el caso de átomos como en el de moléculas, se expansionan en unas funciones de base $\{\chi_i\}$ de la siguiente forma

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j$$

2.4.1

donde c_{ij} son los coeficientes del desarrollo

Las funciones de base $\{\chi_i\}$ deberán ser de cuadrado sumable y cumplir las correspondientes condiciones de contorno y simetría.

El desarrollo anterior [2.4.1], nos proporcionaría la función de HF si pudiéramos tener en cuenta todas las funciones de base. En la práctica, sólo pueden retenerse un número limitado de términos, el cual deberá ser siempre mayor que el número N de pares de electrones, con

lo cual la función de onda obtenida sólo es una aproximación de la función de onda exacta.

Si bien sólo obtenemos una aproximación para Ψ , este desarrollo converge generalmente bien y resulta más cómodo que el método numérico de Hartree, incluso en el caso de átomos.

2.4.1 ECUACIONES DE ROOTHAAN.

Las ecuaciones integro-diferenciales [2.3.3], pueden ser deducidas variacionalmente a partir de la expresión para la energía total en el modelo HF.

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E \langle \Psi | \Psi \rangle$$

[2.4.2]

En donde Ψ es la función de onda RHF para un sistema de capas cerradas y H es el Hamiltoniano electrónico exacto para el sistema dado por [2.1.3]

Aplicando la técnica de multiplicadores de Lagrange, se obtiene de [2.4.2] las ecuaciones HF no canónicas

$$\hat{F}_i \varphi_i^j = \varepsilon_{ij} \varphi_i^j$$

2.4.3

donde ε_{ij} son los multiplicadores de Lagrange.

El operador \hat{F}_i es invariante bajo transformaciones unitarias y, por lo tanto, la matriz $\{\varepsilon_{ij}\}$ puede ser diagonalizada, obteniéndose de [2.4.3] la siguiente ecuación de valores propios

$$\hat{F}_i \varphi_i^i = \varepsilon_i \varphi_i^i$$

La invarianza de \hat{F}_i implica también que la función de onda HF, construída con los spinorbitales φ solución de esta última ecuación, queda determinada salvo una transformación unitaria de estos.

Cuando los orbitales moleculares son desarrollados en una base de acuerdo con [2.4.1], la matriz de los coeficientes de expansión representa a los orbitales en esa base. De la misma forma el operador de Fock puede representarse en esa base por una matriz que llamaremos matriz de Fock \mathbf{F} .

En este formalismo las ecuaciones Hartree-Fock [2.2.14] se escriben

$$(\mathbf{F} - \mathbf{S}\epsilon)\mathbf{C} = 0$$

2.4.4

donde \mathbf{S} es la matriz de solapamientos entre las funciones de base $s_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$.

Como \mathbf{F} y \mathbf{S} son matrices cuadradas de dimensiones (mxm) la matriz \mathbf{C} de los coeficientes ha de tener esas dimensiones, lo cual implica que de los m orbitales moleculares que resultan sólo n/2 van a estar ocupados (espacio real); los estantes (m-n/2) son conocidos como orbitales desocupados o virtuales.

Si partimos de un conjunto de orbitales ocupados y fabricamos la matriz de Fock, de la resolución de [2.4.4] obtenemos otro conjunto de orbitales ocupados, que a su vez sirven de nuevo como orbitales ocupados de partida. Este procedimiento continúa hasta la autoconsistencia, proporcionándonos los valores de \mathbf{C} y ϵ optimizados

2.4.2. TEOREMA DE BRILLOUIN

Consideremos un sistema cuántico de $2n$ electrones, cuya función de onda en el estado fundamental es un determinante de Slater Ψ de capa cerrada dado por [2.3.1]

Designemos por $\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\}$ al conjunto de orbitales asociados al determinante de Slater Ψ y sea φ_t un orbital correspondiente al complemento ortogonal de φ , es decir

$$\langle \varphi_i | \varphi_t \rangle = 0 \quad \text{con} \quad i=1, 2, \dots, n \quad \text{y} \quad t= n+1, n+2, \dots$$

2.4.5

Si en la función Ψ reemplazamos un determinado orbital φ_i por otro φ_t , obtenemos un nuevo determinante de Slater

$$\Psi^* = \sqrt{(2n)!} |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_{i-1} \bar{\varphi}_{i-1} \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n|$$

2.4.6

Este determinante se interpreta generalmente como una configuración monoexcitada.

El Teorema de Brillouin (1934) nos dice que, los elementos de matriz del hamiltoniano del sistema entre el determinante de Slater Ψ , cuyos orbitales son soluciones de [2.4.4], y todas las monoexcitaciones Ψ_{ij} , son nulos.

$$\langle \Psi^* | H | \Psi \rangle = 0$$

2.4.7

El resultado anterior implica que si se prueba, con el fin de construir la solución exacta Φ del problema de autovalores $H\Phi = E\Phi$, con el determinante de Slater Ψ y su complemento ortogonal, no hay contribuciones de las configuraciones monoexcitadas a través de un acoplamiento directo con H , pero si puede haber pequeñas contribuciones de este tipo entre un acoplamiento indirecto sobre dobles y superiores configuraciones excitadas.

El teorema de Brillouin, enunciado inicialmente para la solución al problema de autovalores, es igualmente válido cuando se aproximan los orbitales por medio de una base finita.

Lefebvre (1956), propuso un método basado en este teorema, para la determinación de orbitales autoconsistentes que pasamos a ver en el siguiente párrafo

2.4.3 METODO DE EXPANSIÓN BASADO EN EL TEOREMA DE BRILLOUIN.

En este método, al igual que en de Roothaan, los orbitales se aproximan haciendo uso de una combinación lineal de funciones de base conocidas:

$$\varphi_i = \sum_p \chi_p c_{pi}$$

2.4.10

Para determinar los coeficientes c_{pi} se toman unos orbitales de partida $\{\varphi_i^0\}$ $i=1\dots n$ que son corregidos con los orbitales φ_t^0 , pertenecientes a su complemento ortogonal, mediante una transformación infinitesimal arbitraria:

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \delta\varphi_i^0 = \varphi_i^0 + \sum_{i \neq t}^m c_{it} \varphi_t^0$$

2.4.11

Ahora la función de onda total corregida vendrá dada como cierta combinación lineal que incluye la función de orden cero, monoexcitaciones, biexcitaciones, etc

$$\Psi_o + \partial\Psi_o = \Psi_o + \sum_{i=1}^n \sum_{t=n+1}^m c_{it} \Psi_o^{it} + \sum_{i,t} \sum_{j,n} c_{it} c_{jn} \Psi_o^{ij,m} +$$

+terminos de orden superior

2.4.12

Donde la monoexcitación Ψ_o^{it} viene dada por

$$\Psi_o^{it} = \frac{1}{\sqrt{2(2n)!}} \left[\|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \dots \varphi_i \overline{\varphi_i} \dots \varphi_n \overline{\varphi_n}\| + \|\varphi_1 \overline{\varphi_1} \dots \varphi_t \overline{\varphi_t} \dots \varphi_n \overline{\varphi_n}\| \right]$$

Para calcular las correcciones c_{it} , a los orbitales $\{\varphi_i^o\}$, utilizamos el método variacional derivando parcialmente la energía respecto a cada uno de los coeficientes.

La energía vendrá dada por la expresión

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E \langle \Psi | \Psi \rangle = E_o + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{t=n+1}^m c_{it} \langle \Psi_o | H | \Psi_o^{it} \rangle +$$

$$+ 2 \sum_{i,t} \sum_{j,n} c_{it} c_{jn} \left[\langle \Psi_o^{it} | H | \Psi_o^{jn} \rangle + \langle \Psi_o | H | \Psi_o^{ij,m} \rangle \right] +$$

+terminos de orden superior

La variación de energía respecto a los coeficientes será por tanto

$$\partial E / \partial c_i = 0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0^{i,i} \rangle + \sum_{j,a} 2c_{ja} [\langle \Psi_0^{i,i} | H - E | \Psi_0^{ja} \rangle + \langle \Psi_0 | H | \Psi_0^{j,j,a} \rangle] +$$

+terminos de orden superior

2.4.13

Una comprobación del teorema de Brillouin se puede hacer a partir de esta última expresión. En la autoconsistencia $\varphi_i = \varphi_i^0$, esto es $C_{it} = 0$ y, por lo tanto, de la anterior ecuación se obtiene

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0^i \rangle = 0$$

2.4.14

La cual expresa que no hay elementos de matriz entre el estado fundamental y las monoexcitaciones.

La resolución del sistema de ecuaciones no lineales [2.4.13] nos proporciona las correcciones a los orbitales de partida. Si estos orbitales se eligen de forma que estén suficientemente aproximados a la solución autoconsistente, el sistema de ecuaciones no lineales se puede simplificar, despreciando en él, la parte no lineal.

De la resolución del sistema de ecuaciones lineales resultante se obtendrán unos orbitales aproximados que

de nuevo pueden ser tomados como orbitales de partida para la siguiente iteración.

Este procedimiento se repite hasta que las correcciones sean tan pequeñas como un valor predeterminado. En este caso el término independiente tenderá a cero

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0^{\#} \rangle \rightarrow 0$$

2.4.14

lo que constituye, además, un test de la autoconsistencia

2.5 ESQUEMA GENERAL DEL MODELO RHF

Siguiendo la comunicación del Profesor Smeyers (1973), podemos resumir el esquema del modelo Hartree-Fock restringido (R.H.F) de la siguiente forma:

La función de onda más general del modelo de Hartree-Fock cumplirá las siguientes condiciones

- 1.- Es un producto antisimetrizado de spinorbitales
- 2.- Corresponde a un mínimo de la energía total

3.- Es función propia de los operadores de simetría del sistema y puede tomar, por lo tanto, la forma de una combinación lineal de determinantes de Slater.

4.- Los spinorbitales monoeléctricos son funciones propias de los operadores monoeléctricos de simetría del sistema

5.- Los spinorbitales de spín diferente correspondientes a un mismo nivel (subcapa), poseen igual parte espacial

6.- Los spinorbitales con un mismo número cuántico principal y pertenecientes a una misma representación son idénticos salvo una rotación.

Todo esto indica que la función Hartree-Fock es autofunción de \hat{L}^2 y \hat{s}^2 y, además, como veremos, salvo las dos primeras, las demás condiciones pueden considerarse como restricciones del modelo.

En efecto si \mathbf{A} es un operador que cumple la relación

$$[H, A] = 0$$

2.5.1

Entonces toda autofunción de H será también de A , es decir

$$H\Psi = E\Psi \Rightarrow A\Psi = \lambda\Psi$$

Siendo la segunda relación de autovalores simple consecuencia de la primera.

Sin embargo, si para aproximar la función exacta Ψ empleamos un determinante de Slater D , en lugar de la ecuación de valores propios, el principio variacional nos proporciona la expresión

$$\delta\langle D|H|D\rangle = 0$$

pero de esta última no se deduce que se cumpla la relación

$$AD = \lambda D$$

y si se fuerza a D a que cumpla esta última ecuación, ésta debe ser considerada como una restricción, que necesariamente afecta a la energía de una forma desfavorable.

Si no tomamos en consideración para la función de onda aproximada D la restricción expresada por [2.5.1],

es decir si ésta no es autofunción de las constantes del movimiento que conmutan con el hamiltoniano del sistema, entramos entonces en un esquema Hartree-Fock no restringido y D correspondería entonces a un mínimo absoluto. Este es el conocido **Dilema de la Simetría**, planteado por Löwdin por primera vez en el Symposium internacional de Sanibel en 1963.

Por una parte conocemos a priori que la función de onda del sistema debe tener ciertas propiedades de simetría, pero si imponemos éstas a la función de onda aproximada, el cálculo variacional no nos proporciona la mejor aproximación posible al estado fundamental.

2.6 CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

En el modelo de partículas independientes cada partícula se mueve independientemente de las demás; y viene descrita por un spinorbital φ cuya forma depende del movimiento, promediado, de las demás partículas. La función de onda no tiene en cuenta correctamente el movimiento real de los electrones; que se evitan unos a otros mientras son atraídos por los núcleos.

La Correlación Electrónica se entiende normalmente como el hecho de considerar con más detalle los movimientos electrónicos.

Interesa tener en cuenta la correlación por varias razones. Aunque la diferencia de energía calculada por el método Hartree-Fock y la experimental no es muy grande, la variación en la función de onda sí lo es y por tanto varias magnitudes físicas, calculadas dentro del modelo Hartree-Fock, pueden estar en desacuerdo con los valores experimentales. Además, en el caso de moléculas, (Barandiarán, 1987) la correlación electrónica mas allá del nivel Hartree-Fock es imprescindible si se desea obtener una descripción adecuada del enlace químico, ya que la función HF no posee la flexibilidad necesaria para la descripción de los cambios en la correlación electrónica que ocurren en la formación de la molécula a partir de los átomos aislados

La principal dificultad para resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema polieletrónico es el término de repulsión interelectrónica. Este término tiende a infinito cuando r_{ij} tiende a cero, lo cual indica que, desde un punto de vista energético, es imposible que dos electrones coincidan en el espacio. Por ello, se dice que cada electrón está rodeado por un hueco con respecto a los demás electrones llamado "Hueco de Coulomb".

Por otra parte, existe una tendencia repulsiva entre electrones con el mismo spin, conocida como correlación de spin o efecto de correlación de cambio; se dice que esa tendencia crea un hueco de un electrón frente a los demás del mismo spin, llamado "Hueco de Fermi".

En el modelo de Hartree se ha sustituido el operador bielectrónico por una suma de operadores monoeléctricos; esta aproximación equivale a no tener en cuenta el efecto del hueco de Coulomb.

En el modelo Hartree-Fock, aunque se hace una sustitución del mismo tipo se introduce una cierta correlación, al imponer que la función de onda sea antisimétrica.

2.6.1 TIPOS DE CORRELACIÓN

La correlación electrónica puede clasificarse en los siguientes tipos:

1) Correlación de carga o efecto de apantallamiento de un electrón interno sobre los demás, introducida en principio en los modelos de Hartree y Hartree-Fock.

2) Correlación radial (*in-out*): Tiene en cuenta el efecto de repulsión entre dos distribuciones electrónicas, esféricas en el caso de átomos, o elipsoidales en el caso de la molécula de Hidrógeno, mientras una se acerca al núcleo, la otra se aleja.

3) Correlación angular: Tiene en cuenta el efecto de repulsión entre dos distribuciones electrónicas contenidas en un ángulo sólido infinitesimal, mientras una se encuentra a un lado del núcleo (caso de átomos) o de la molécula, la otra está al otro lado.

5) Correlación izquierda-derecha o alternante (sólo en caso de moléculas): Tiene en cuenta la tendencia a estar cada electrón asociado a un núcleo diferente. En el caso de una molécula diatómica, al aumentar la distancia internuclear, hemos de esperar que la

correlación *in-out* disminuya mientras que la correlación alternante aumente al tener más relevancia en la disociación.

En los sistemas polieletrónicos podemos distinguir otros dos tipos de correlación; la *intra-shell* o de pares, que tiene lugar entre los electrones que en la aproximación Hartree-Fock vienen descritos por el mismo orbital, y la correlación *inter-shell* entre todos los demás electrones.

2.6.2 ENERGÍA DE CORRELACIÓN

El error de correlación se suele definir (Löwdin, 1959) con respecto a la aproximación Hartree-Fock con capas cerradas, y es grande debido a que forzamos a que pares de electrones con spines antiparalelos estén descritos por el mismo orbital.

La energía Hartree-Fock es siempre más alta que la energía exacta. La energía cinética del modelo Hartree-Fock es demasiado baja al no tener en cuenta el complejo movimiento de los electrones como consecuencia de su tendencia a evitarse entre ellos, mientras que la energía potencial, al haberse obligado a las parejas de electrones con diferente spin a estar descritas por el mismo orbital, es demasiado alta.

La Energía de Correlación se define como la diferencia entre la energía RHF y el autovalor exacto del Hamiltoniano, en el cual no se suele tener en cuenta la corrección relativista, diversas interacciones de tipo magnético, ni el movimiento nuclear en el caso de las moléculas.

La referencia al valor exacto de la energía, establece un límite a la precisión con la cual el error

de correlación puede ser determinado ya que este valor exacto ha de ser necesariamente estimado (Moscardó, 1987).

2.6.2 METODOS QUE INTRODUCEN CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

Las primeras investigaciones sobre la correlación de Coulomb, fueron hechas por Hylleras (1928) en dos trabajos.

En el primero introduce el método de Interacción de Configuraciones y en el segundo el de funciones de onda correladas y el D.O.D.S. o método de capas desdobladas.

A partir de estos trabajos han surgido gran cantidad de métodos que tienen en cuenta parte al menos de la correlación. (Yoshizumi, 1959; Sinanoglu, 1963, 1969, 1970), y más recientemente los métodos basados en Orbitales Localizados, los Métodos de Montecarlo y en la Aproximación de la Densidad Local (LDA). Una reciente revisión puede verse en (Senatore, March, 1994)

Análisis de la energía de correlación de pares han sido llevados a cabo por Allen, Clementi y Cladney (1963). Estos autores concluyen que aproximadamente se introduce el 80% de la energía de correlación si

sólamente se toma en cuenta la energía de correlación entre pares de electrones que vienen descritos por el mismo orbital.

2.7 INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES

Como se ha visto el modelo RHF tiene serias deficiencias asociadas con la forma de simplificar el problema del movimiento de los electrones sometidos a su interacción mutua.

En el caso de sistemas moleculares, la comparación de los cálculos realizados con el modelo RHF y los valores experimentales (Barandiaran, 1987) muestran que la correlación electrónica mas allá del nivel Hartree-Fock es imprescindible si se desea obtener una apropiada descripción del enlace químico.

Una de las formas de introducir correlación es mediante el método de CI (Interacción de Configuraciones) en donde la función de onda variacional es expresada en términos de funciones configuracionales ϕ_k y coeficientes variacionales C_k

$$\Psi = \sum_k C_k \Phi_k$$

2.7.1

Las funciones configuracionales son, a su vez, ciertas combinaciones de determinantes de Slater contruídos a partir de un conjunto completo de funciones monoeléctricas $\{\varphi_i\}$

$$\Phi_k = d_{pk} \sum_p \|\varphi_1^p \varphi_2^p \dots \varphi_n^p\|$$

2.7.2

En esta última las funciones monoeléctricas φ se expansionan sobre el conjunto de orbitales de base χ

$$\varphi_i = \sum c_{ik} \chi_k$$

2.7.3

En la práctica los desarrollos [2.7.1] y [2.7.3] han de ser finitos y, por lo tanto, aunque los coeficientes C_{ik} y c_{ik} se determinan variacionalmente, la elección de χ_i , φ^i y ϕ_k constituye una parametrización de las soluciones de la ecuación de Schrödinger.

Esta elección, ha de hacerse teniendo en cuenta la naturaleza del problema a estudiar, de lo contrario el número de configuraciones necesarias para una descripción adecuada del sistema hace el método impracticable.



2.8 MODELOS HARTREE-FOCK NO RESTRINGIDOS

Como se ha visto el modelo RHF tiene dos restricciones importantes: Una es la condición de doble ocupación de los orbitales, la otra surge de la simetría de campo central. Por esta razón el método RHF es aplicable sólomente en el caso de sistemas atómicos y moleculares de capa cerrada.

Los modelos HF no restringidos surgen de la eliminación de estas restricciones, pero conservando la forma sencilla de función de onda con un único determinante de Slater.

Si eliminamos la restricción de doble ocupación nos situamos dentro de los modelos denominados como DODS (Diferentes Orbitales para Diferentes espines), es decir en los modelos Hartree Fock no restringidos de spin .

La eliminación de la simetría de campo central, por otra parte, conduce al esquema Hartree-Fock no restringido de espacio.

2.8.1 MODELO HARTREE-FOCK NO RESTRINGIDO DE SPIN (s-UHF)

El uso de diferentes orbitales para diferentes spines fue el primer intento que se hizo para introducir correlación en la función de onda HF.

Aunque los electrones siguen estando asignados a spinorbitales, la parte espacial asociada a los orbitales de spin alfa es diferente de la asociada a los de spin beta, lo que permite que electrones de spin opuesto estén parcialmente correlados entre ellos. Sin embargo, un determinante de Slater DODS, no es una función propia del operador S^2 y, por lo tanto, no es una función pura de spin, conteniendo contaminación de spin de multiplicidad alta.

El campo de aplicación de la aproximación DODS ha sido, fundamentalmente, el estudio de estructuras electrónicas de sistema de capa abierta en la que los electrones de spin opuesto están sometidos a potenciales diferentes.

Cuando la aproximación DODS se aplica a sistemas de capa cerrada y se optimiza variacionalmente, se encuentra por lo general la función de onda RHF, lo cual está de acuerdo con el postulado de campo central. No obstante, cuando la nube electrónica es muy difusa o los

sistemas moleculares a estudiar están lejos del equilibrio, se suele encontrar una solución s-UHF.

En particular la aproximación DODS, al contrario de lo que sucede en el modelo RHF (Smeyers, 1990), permite una descripción correcta de la ruptura del enlace químico en fragmentos neutros de capa abierta.

El uso de este tipo de modelos fue sugerido en primer lugar por Slater y aplicado y desarrollado posteriormente por Pople-Nesbet, Berthier, Atmos y Hall.

Para sistemas de capa abierta, si introducimos las anteriores consideraciones en la expresión del potencial efectivo RHF, se obtienen dos ecuaciones separadas para este potencial, que son la ecuaciones s-UHF :

$$\begin{aligned}F_i^\alpha \varphi_i^i &= \varepsilon_i^i \varphi_i^i \\F_i^\beta \bar{\varphi}_i^i &= \varepsilon_i^i \bar{\varphi}_i^i\end{aligned}$$

2.8.1

La resolución de este sistema, proporcionará los orbitales y las energías correspondientes a los spinorbitales alfa y beta respectivamente.

En la práctica las ecuaciones [2.8.1] se resuelven conjuntamente durante el proceso iterativo. Este método es ventajoso en la determinación de los estados excitados triplete mas bajos de algunas moléculas (Goddard, 1981; Smeyers *et al.*, 1988).

En el caso de sistemas de capa cerrada, y dentro del esquema RHF cuando los orbitales de partida son del tipo DODS, ambas funciones de onda RHF y UHF son soluciones de las ecuaciones [2.8.1]. La solución RHF de mayor energía corresponde a un punto de silla de la superficie de energía, mientras que la solución UHF corresponde a un mínimo. (Goddard III, 1968)

2.9 MODELOS HARTREE-FOCK EXTENDIDOS (EHF)

El modelo EHF fue inicialmente definido por Löwdin en 1955 como un modelo de interacción de configuraciones CI con coeficientes fijos y se basa en el uso de operadores de proyección. De esta manera la función EHF puede considerarse como una situación intermedia entre la función RHF y la FULL-CI.

La función UHF tanto de espacio como de spin no es función propia de los operadores $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ que conmutan con el operador hamiltoniano exacto; esta es la razón por la cual el modelo UHF colapsa a una función RHF de capas cerradas cuando es enérgicamente optimizada.

El modelo EHF trata de conservar la ventaja del modelo HF pero evitando los inconvenientes del modelo UHF. De esta manera, la función de onda conserva la forma de un único determinante de Slater no restringido, construido con spinorbitales, pero proyectado antes de la optimización, sobre el subespacio de nuestro interés.

Hay muchas maneras de proyectar el determinante de Slater no restringido de espacio y/o spin, por tanto existen muchos estadios intermedios posibles entre RHF y Full CI. El más simple es la función s-UHF totalmente proyectada antes de minimizar, que ha dado lugar al llamado modelo *spin-Projected Hartree-Fock* o modelo s-PHF.

2.9.1 MODELOS HARTREE-FOCK PROYECTADOS DE SPIN (s-PHF)

En los párrafos anteriores, se ha visto que la función UHF no es una función propia de \hat{S}^2 sino que es una mezcla de diferentes estados. Para evitar los inconvenientes que este hecho conlleva, Löwdin (1955) propuso proyectar la función UHF antes de aplicar el método variacional. La idea básica es obtener, a partir de la función UHF, funciones de onda que sean autofunciones de \hat{S}^2 y que, además, posean todas las propiedades de simetría asociadas a las demás constantes del movimiento.

Existen varios procedimientos para obtener estas funciones propias. Uno de ellos es simplemente la construcción genealógica (Smeyers, 1970) o construcción gradual de funciones propias de spin. Otros como el propuesto por Löwdin se basan en la utilización de operadores que eliminen de la función de onda las componentes de spin no deseadas

Este último procedimiento es el que da lugar al conocido como modelo s-PHF y está basado en el proyector de Löwdin

$$\hat{\Theta}_l = \prod_{k=1}^{k_A} \frac{\hat{S}^2 - S_k(S_k + 1)}{S_l(S_l + 1) - S_k(S_k + 1)}$$

2.9.1

que realiza una proyección ortogonal sobre los autoestados con autovalor $S_i(S_i + 1)$ del operador \hat{S}^2 .

La función de onda resultante

$${}^s\Psi_{s-PHF} = \hat{\Theta}_s \Psi_{s-UHF}$$

es una combinación lineal de determinantes de Slater

$${}^s\Psi_{s-PHF} = \sum_{p=0}^{n_p} C_p (S, n_\alpha, n_\beta) \sum_{\mathbf{k}} D_{p\mathbf{k}}$$

2.9.2

donde $D_{p\mathbf{k}}$ son los determinantes de Slater generados, a partir de un determinante tipo DODS (D_{00}), por permutación de las funciones de spin

Los coeficientes C_p son conocidos como coeficientes de Sanibel, y son constantes que dependen sólo del número de transposiciones, del número de electrones de cada spin y del número cuántico de spin S

El número de determinantes del desarrollo [2.9.2] para un sistema de N electrones con n de ellos con cierto

spin es $\binom{N}{n}$; éste crece rápidamente a medida que lo hace el número de electrones del sistema y por ello existen pocos cálculos realizados con este modelo (Bunge, 1967; Smeyers *et al*, 1973).

Para determinar los orbitales s-PHF, se puede ahora generalizar el procedimiento descrito en [2.4.3]. Para ello se utilizan dos conjuntos de orbitales de partida, cada uno de ellos asociados a diferentes funciones de spin que, a su vez, se desarrollan en función de una base limitada.

Los orbitales ocupados los expresamos de la forma siguiente

$$\varphi^1, \varphi^2, \dots, \varphi^p, \dots, \varphi^{\frac{n}{2}}$$

$$\varphi^{1'}, \varphi^{2'}, \dots, \varphi^{p'}, \dots, \varphi^{\frac{n}{2}'}$$

2.9.3

Análogamente los orbitales virtuales pertenecientes al complemento ortogonal pueden ser expresados por

$$\varphi_o^{(\frac{n}{2}+1)}, \dots, \varphi_o^r, \dots, \varphi_o^m$$

$$\varphi_o^{(\frac{n}{2}+1)'}, \dots, \varphi_o^{r'}, \dots, \varphi_o^{m'}$$

2.9.4

El conjunto de orbitales ocupados es ahora corregido con los virtuales de la forma siguiente

$$\varphi^p = \varphi_o^p + \sum_{t=\frac{p}{2}+1}^m a_{pt} \varphi^t$$

$$\varphi^{p'} = \varphi_o^{p'} + \sum_{t=\frac{p'}{2}+1}^m a'_{pt} \varphi^t$$

2.9.5

Los orbitales corregidos son ahora introducidos en la función de onda s-PHF resultando entonces un desarrollo en términos de monoexcitaciones, biexcitaciones, etc

$$\Psi = \Psi_o + \sum_{pt} a_{pt} \Psi_o^{pt} + \sum_{pt} a'_{pt} \Psi_o^{p't'} + \sum_{pt,qv} a_{pt} a'_{qv} \Psi_o^{pt,q'v} + \dots$$

2.9.6

donde Ψ_o^{pt} es un determinante de Slater en el que, un orbital ocupado φ_o^p es reemplazado por un virtual φ_o^t . Las correcciones a_{pt} y a'_{pt} son determinadas por minimización de la expresión de la energía total.

$$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

La condición para que la energía sea un mínimo es obtenida forzando a que las derivadas parciales respecto a las correcciones a_{pt} y a'_{pt} sean nulas, obteniéndose, de una forma análoga a lo ya visto en [2.4.3] el siguiente sistema de ecuaciones

$$0 = \langle \Psi_0 | H - E | \Psi_0^{pt} \rangle + \sum_{qv} a_{qv} [\langle \Psi_0^{pt,qv} | H - E | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0^{pt} | H - E | \Psi_0^{qv} \rangle] +$$

$$+ \sum_{qv} a'_{qv} [\langle \Psi_0^{pt,qv} | H - E | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0^{pt} | H - E | \Psi_0^{qv} \rangle] +$$

+terminos de orden superior

2.9.7

Este sistema de ecuaciones es no lineal. Su resolución daría los orbitales exactos s-PHF dentro del espacio vectorial, de dimensión m , de las funciones de base.

La resolución del sistema de ecuaciones [2.9.7] no es abordable. No obstante, si se parte de unos orbitales iniciales suficientemente próximos a la solución, se puede linealizar el sistema despreciando en el los términos de orden superior.

La resolución del sistema de ecuaciones resultante proporciona unos orbitales corregidos que, de nuevo, pueden ser usados como orbitales de partida en la siguiente iteración. Esta forma de proceder se repite

hasta que las correcciones sean menores que un cierto valor predeterminado próximo a cero.

En la autoconsistencia la expresión [2.9.7] queda

$$\begin{aligned}\langle \Psi | H - E | \Psi^{pr} \rangle &\rightarrow 0 \\ \langle \Psi | H - E | \Psi^{p'l} \rangle &\rightarrow 0\end{aligned}$$

2.9.8

que constituyen precisamente una generalización del teorema de Brillouin para la función PHF.

Esta generalización es igualmente válida para cualquier otra función tipo DODS (Lefevre y Smeyers, 1967)

Con este procedimiento el tiempo de computación aumenta geométricamente con el número de orbitales de base y de electrones, pues en la construcción del sistema de ecuaciones, en cada ciclo, han de hacerse tantas evaluaciones de función como coeficientes y términos independientes tenga dicho sistema. Por esta razón el método queda restringido a sistemas atómicos o moleculares con un número de electrones relativamente pequeño.

Existe un segundo tipo de procedimientos que permiten abordar cálculos más complejos dentro del esquema s-PHF. Estos se basan en la resolución de dos conjuntos de

ecuaciones de pseudo-autovalores que contienen a los spinorbitales alfa y beta respectivamente (Mayer, 1971; 1974; Rosemberf y Martino, 1975).

En este tipo de procedimientos los orbitales que corresponden a diferentes funciones de spin y a diferentes capas se ortogonalizan con el fin de obtener una expresión manejable para la ecuación de autovalores (Ámos y Hall, 1961)

$$\langle \varphi^i | \varphi^j \rangle = \delta_{ij} S_{ii}$$

2.9.9

La ortogonalidad [2.9.9] no constituye, sin embargo, una restricción puesto que los orbitales s-PHF están determinados salvo una transformación unitaria. (Smeyers, 1970)

2.9.2 MODELO HARTREE-FOCK SEMIPROYECTADO DE SPIN (s-HPHF)

La función Hartree-Fock semiproyectada de spin, para un sistema de capa cerrada, se define como una combinación lineal de sólo dos determinantes de Slater tipo DODS, que contiene sólo autoestados de spin con número cuántico de spin S par o impar (Smeyers, 1971; Smeyers y Doreste Suarez, 1971)

$$\Psi = \frac{1}{2} [D_{\infty} + (-1)^{n+S} D_m]$$

2.9.10

donde D_{∞} es un determinante de Slater de orden n y D_m es el determinante que se obtiene intercambiado en el anterior las funciones de spin α por las de spin β .

Puesto que el principal contaminante en la función de onda de un solo determinante DODS, correspondiente a un estado fundamental singlete, es el triplete, Smeyers y colaboradores propusieron reemplazar la función HF proyectada (PHF) por la función semiproyectada de spin s-HPHF.

El modelo s-HPHF se presenta como un compromiso entre los s-UHF y s-PHF. Requiere más esfuerzo computacional que el s-UHF, pero mucho menos que el

requerido para el s-PHF. Sin embargo, conduce a valores de energía mas próximos a los de este último. Mostrándose especialmente útil en los casos en que el modelo s-UHF colapsa a la solución RHF.

Este comportamiento se justifica al poderse considerar la s-HPHF (Smeyers y Doreste Suárez, 1973) como una proyección de la función UHF sobre un subespacio con número cuántico de spin par o impar y, por lo tanto, como una forma restringida de la función UHF.

Energéticamente la función de onda semiprojectada de componentes de spin par es prácticamente, una función pura singlete con algo de contaminación de quintupletes. Asimismo, la función de onda semiprojectada de componentes de spin impar, es practicamente una función pura triplete con algo de contaminación heptuplete.

El modelo s-HPHF proporciona un valor, para la energía del estado fundamental singlete, sustancialmente más bajo que el obtenido por el s-UHF aproximandose al valor de la energía s-PHF. Además, predice correctamente la disociación molecular en especies neutras, en la mayoría de los casos de interés.

Por otra parte el modelo proporciona diversas soluciones, dependiendo éstas de los orbitales elegidos

para inicializar el cálculo. De esta manera, y teniendo en cuenta las propiedades de simetría espacial, es posible la elección de unos orbitales de partida apropiados para conseguir una u otra solución (Fernandez Serra, 1992)

Inicialmente la función HPHF se determinó mediante el procedimiento basado en teorema de Brillouin anteriormente descrito (Smeyers y Doreste Suárez 1973) (Smeyers Y.G. y Delgado Barrio, 1974) para sistemas de cuatro electrones. Estos cálculos se caracterizan por una convergencia bastante rápida del algoritmo en cuanto al número de ciclos necesarios para la autoconsistencia pero lenta en cuanto al tiempo empleado en cada ciclo.

Posteriormente, y debido a la complejidad creciente del método al aumentar el número de electrones, se programó un procedimiento basado en la resolución de unas ecuaciones de pseudo-valores propios acopladas, con unos operadores globales para orbitales alfa y beta. Estos operadores globales fueron obtenidos por dos procedimientos diferentes, el de Smeyer-Bruceña (1978) y el Cox y Wood(1976)

Los tres procedimientos anteriores conducen a resultados idénticos en la autoconsistencia salvo errores numéricos (Cox y Wood, 1976)

Recientemente, (Fernández Serra, 1992) se ha mejorado el algoritmo de pseudo valores propios, adaptandose de tal forma que incluya integrales tipo gaussianas a varios centros. De esta manera han sido estudiados estados excitados singletes de sistemas moleculares pequeños.

Igualmente se han desarrollado procedimientos dentro del modelo HPHF para realizar cálculos en la aproximación MINDO/3 de sistemas relativamente grandes de birradicales orgánicos (Turégano, 1987)

La forma bideterminantal de esta función sugiere que el modelo pueda ser aplicado al cálculo de los estados excitados singletes y tripletes mas bajos en sistemas moleculares de mediano y gran tamaño en los que los procedimientos CI y multiconfiguracionales llegan a ser prohibitivos (Fernández Serra, 1992)

2.9.3 ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN HPHF.

El análisis de la función s-HPHF ha sido realizado en función de su equivalencia configuracional, matriz densidad, y orbitales naturales (Smeyers y Delgado Barrio, 1976). También se ha estudiado en función de su segunda derivada la estabilidad de sus soluciones (Smeyers y Delgado Barrio, 1977)

En los siguientes párrafos, se abordarán los pasos fundamentales de este análisis para su utilización dentro de los fines del presente trabajo. Veremos que la función HPHF, para estados singletes, será aproximadamente equivalente a dos configuraciones naturales de capas cerradas.

La matriz densidad de primer orden viene definida por

(Ver Apéndice)

$$\Gamma(1'/1) = N \int \Psi^*(1', 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) d_{T_2} \dots d_{T_N}$$

2.9.11

donde la integración se realiza sobre las coordenadas de todas las partículas excepto a las de la partícula 1. Si la integración se completa además sobre las coordenadas de spin tenemos la matriz densidad reducida de primer orden.

$$\rho(1'/1) = \int \Gamma(1'/1) d\sigma$$

2.9.12

Introduciendo en [2.9.11] la función HPHF para el estado singlete [2.9.10], y después de normalizar, obtenemos

$$\rho^{HPHF}(1'/1) = \frac{1}{1+S} \left[\sum_i^n (\varphi_i^i \varphi_i^i + \varphi_i^{ii} \varphi_i^{ii}) + S \sum_i^n \left(\frac{\varphi_i^i \varphi_i^{ii}}{S_i} + \frac{\varphi_i^{ii} \varphi_i^{ii}}{S_i} \right) \right]$$

2.9.13

donde $S = \langle D_{oo} / D_{nn} \rangle$ y los orbitales φ^i, φ^{ii} satisfacen la siguiente relación

$$\langle \varphi^j / \varphi^{ii} \rangle = S_i \delta_{ij}$$

donde $S_i = \langle \varphi^i / \varphi^{ii} \rangle$.

Tales orbitales se conocen con el nombre de **orbitales correspondientes**. La posibilidad de emplearlos se fundamenta en el hecho, ya apuntado, de que la función HPHF permanece invariante bajo las dos transformaciones unitarias aplicadas a ambos conjuntos de spinorbitales (los primados y los sin primar)

La matriz densidad (2.9.13) tiene una forma quasi diagonal, si no fuera por unas matrices cajas de orden dos, con elementos diagonales equivalentes. Los vectores propios de tal matriz vienen dados por las transformaciones ortogonales

$$\psi_a^i = (\varphi^i + \varphi''^i)(2 + 2S_i)^{-1/2}$$

$$\psi_b^i = (\varphi^i - \varphi''^i)(2 - 2S_i)^{-1/2}$$

2.9.14

introduciendo esta última en la expresión de la matriz densidad reducida de primer orden HPHF se obtiene

$$\rho^{HPHF}(1'/1) = \sum_i \left[\frac{(1+S_i)(1+S/S_i)}{(1+S)} \psi_a^i(1')\psi_a^i(1) + \frac{(1-S_i)(1-S/S_i)}{(1+S)} \psi_b^i(1')\psi_b^i(1) \right]$$

2.9.15

Las combinaciones [2.9.14] son los orbitales naturales (NO) HPHF, y los coeficientes de [2.9.15] son los números de ocupación

Los orbitales naturales (NO) HPHF tienen exactamente la misma forma que los orbitales naturales UHF ó PHF. Sólo sus números de ocupación son determinados de diferente forma. En los tres modelos, sin embargo, los

números de ocupación son función de los solapamientos (Smeyers y Delgado Barrio, 1976)

Si ahora se introduce en la función HPHF los orbitales naturales, después de algunas transformaciones, se obtiene la siguiente función de interacción de configuraciones

$$\Psi^{HPHF} = \prod a_i^2 \left\{ \sum_j^n b_j^2 a_j^{-2} D_0^j + 2 \sum_j^n b_j a_j^{-1} \sum_{k \neq j}^n b_k a_k^{-1} \hat{A}(0) [D_0^{jk} - D_0^{kj}] - \dots \right.$$

2.9.17

En esta expresión, los coeficientes están dados de acuerdo $a_i = \left(\frac{1+S_i}{2}\right)^{1/2}$ y $b_i = \left(\frac{1-S_i}{2}\right)^{1/2}$. $\hat{A}(0)$ es el operador de semiproyección. D_0^0 es el determinante de Slater correspondiente a la configuración fundamental con los orbitales naturales ψ_a^i . D_0^j y D_0^k son los determinantes correspondientes a las configuraciones excitadas, donde un spinorbital ψ_a^i o $\bar{\psi}_a^i$ ha sido reemplazado por ψ_b^j o $\bar{\psi}_b^j$ respectivamente, etc

De la ecuación [2.9.17] se deduce que la función HPHF para estados singlete, no tiene ninguna contribución de las configuraciones excitadas, con un número impar de excitaciones.

De acuerdo a la ecuación [2.9.17] los coeficientes de la función HPHF dependen del desdoblamiento entre los pares de orbitales. Puesto que sólo un par de orbitales aparece desdoblado en los cálculos HPHF, entonces sólo uno de los coeficientes que dependen de un b puede ser importante en la ecuación [2.9.17]. Por tanto, la función HPHF es equivalente a sólo dos configuraciones: la fundamental y una configuración excitada donde la excitación tiene lugar entre los mismos niveles, es decir, una configuración de capa cerrada.

Si hay varias capas desdobladas (abiertas), los coeficientes de configuraciones excitadas de orden superior serían importantes. En este caso, alguna contaminación de estados excitados de orden superior puede esperarse en la función HPHF debido a la forma de la expresión [2.9.17]. Pero estos estados no son energéticamente favorables. La función HPHF para el estado singlete fundamental tendrá habitualmente un par de orbitales desdoblados (una capa abierta) y por tanto la función será equivalente a dos configuraciones de capas cerradas entre orbitales naturales

2.9.4 DEGENERACION DE SPIN

Sea Φ un producto de Hartree formado por n_α spinorbitales de spin α y n_β spinorbitales de spin β . El número de productos de Hartree linealmente independientes que que pueden formarse viene dado por la expresión

$$N = \frac{(n_\alpha + n_\beta)!}{n_\alpha! n_\beta!} = \binom{n}{n_\alpha}$$

con $n = n_\alpha + n_\beta$

El valor de la proyección del momento total de spin que corresponde a este producto viene dado por

$$M_s = \frac{n_\alpha - n_\beta}{2}$$

Por otra parte el número de funciones propias de \hat{S}^2 asociadas a un valor propio $S(S+1)$ puede deducirse fácilmente teniendo en cuenta que S ha de cumplir las siguiente condiciones

$$\frac{n_\alpha - n_\beta}{2} \geq S \geq \frac{n_\alpha - n_\beta}{2}$$

Estas condiciones son evidentes dada la naturaleza vectorial de los momentos de spin

Como el número cuántico S sólo puede variarse en una unidad, existen solamente $n_{\beta}+1$ funciones con un valor determinado de S.

Por otra parte los N productos de Hartree determinan un espacio vectorial de orden N, lo que implica la existencia de N funciones propias de \hat{S}^2 . Ahora bien, como sólo existen $n_{\beta}+1$ funciones propias con un número cuántico S determinado, la existencia de una degeneración es evidente ya que normalmente $N \gg n_{\beta}+1$.

El orden de esa degeneración puede ser determinado sin dificultad encontrándose para él la siguiente expresión

$$f_s^n = \binom{n}{\frac{n}{2} + S} - \binom{n}{\frac{n}{2} + S + 1}$$

2.9.18

donde n es el número de electrones y S es el número cuántico de spín del estado degenerado en consideración.

2.10 MODELOS HARTREE-FOCK BASADOS EN PROYECTORES NO ORTOGONALES.

Un operador de proyección construido como un producto de aniquiladores (como es el caso del operador de Löwdin) sólo extrae una de las componentes contenidas en la función a proyectar. A este tipo de operadores se les conoce como proyectores ortogonales.

Para el caso en que el subespacio sobre el cual actúa el proyector presenta algún tipo de degeneración, existe otro tipo de operadores, que, a la vez, proyectan y rotan sobre dicho subespacio. Estos tipos de proyectores se denominan no ortogonales

En el caso de las autofunciones del operador de spin \hat{S}^2 la magnitud de la degeneración viene dada por la fórmula [2.9.18]

En general f_s^n es un número mayor que 1. El uso de los proyectores no ortogonales en el esquema Extended Hartree-Fock, introduce un nuevo grado de libertad que puede aprovecharse para introducir más correlación en la función de onda.

La función de onda resultante de la aplicación de este tipo de proyectores, lógicamente, es mucho más difícil de manipular que la s-PHF .

2.10.1 ESQUEMA GI DE GODDARD III

Haciendo uso de las representaciones irreducibles del Grupo Simétrico de Permutaciones, Goddard III (1967;1968) propuso el uso de un operador \hat{G}_i^u que, aplicado a un producto DODS de spinorbitales, genera una función de onda que satisface el principio de Pauli y, simultáneamente, es autofunción de \hat{S}^2

El operador \hat{G}_i^u posee todas las propiedades de un operador de proyección, y puede ser considerado como la expresión general de un operador de este tipo, no ortogonal, que proyecta sobre uno de los f_s^n estados degenerados de spin posibles.

De entre todos, dos proyectores tienen un interés especial; cuando $i = f_s^n$ el operador \hat{G}_i^u puede expresarse como el producto del operador de antisimetrización [2.2.9] y el operador de Löwdin [2.9.1]. La función de onda GF que se obtiene coincide con la s-PHF. Puesto que la función GF posee todas las propiedades de la s-PHF, los orbitales GF están totalmente determinados salvo una transformación unitaria entre ellos.

Cuando $i=1$, la función proyectada G1 coincide con la función de onda de pares de electrones en la que los

orbitales de cada par son alternativamente asociados a funciones de spin alfa y beta.

$$\Psi = \hat{A}[(\varphi_{1a}\varphi_{1b} + \varphi_{1b}\varphi_{1a})\dots(\varphi_{na}\varphi_{nb} + \varphi_{nb}\varphi_{na})(\alpha\beta\dots\alpha\beta)]$$

2.10.1

De esta manera la función G1 es, como veremos más adelante, una generalización del modelo de enlace de valencia (VB), coincidiendo con la función Omega que más tarde consideraremos.

Como el operador G_1^u sólo considera permutaciones de spín entre pares de electrones, el modelo G1 introducirá efectos de correlación *intra-shell* en la función de onda, mientras que los modelos GF o s-PHF introducen además, de una forma restringida, efectos de correlación tanto *intra* como *inter-shell*

Como los orbitales G1 no están asociados a ninguna función de spín en particular, no son necesariamente ortogonales entre ellos. Por esta razón la función de onda G1 no es invariante bajo transformaciones unitarias aplicadas a los orbitales, y estos resultan unívocamente determinados. En el caso molecular se encuentran orbitales localizados. (Hunt, Hay y Goddard III, 1972)

2.10.2 ALGUNOS MODELOS MULTICONFIGURACIONALES BASADOS EN PROYECTORES NO ORTOGONALES

La mejor función de onda Hartree-Fock proyectada no ortogonal, es una combinación lineal de todas las f_s^m posibles funciones GI. Esta forma de proceder ha sido desarrollada por varios autores bajo nombres diferentes SOGI (Ladner y Goddard III, 1969) SOCSF (Kaldor y Harris, 1969) BRNO(Hameed *et al.* 1969) .

La mejor función SOGI, no obstante, está muy cercana a la G1 (Smeyers, 1990) puesto que los efectos de correlación *intra-shell* son con diferencia los más importantes

2.11 ORBITALES MOLECULARES

El modelo HF para átomos, es un modelo de partículas "independientes" en el que se supone que cada electrón se mueve en un campo central en el cual se han promediado las repulsiones debidas a los demás electrones.

El modelo del campo central encuentra su justificación natural en la óptica atómica y en los espectros de rayos X.

De los espectros de los átomos polieletrónicos, los más simples son los que corresponden al grupo de los metales alcalinos. La semejanza de estos espectros con el del átomo de hidrógeno sugiere que un modelo similar al que explica el átomo de hidrógeno debe regir el comportamiento de estos átomos, y así se concibe la idea de un electrón solitario sometido al campo del núcleo y al campo central promedio creado por el resto de los electrones .

La aproximación del campo central supone que los electrones se mueven tan rápidamente que sus acciones instantáneas pueden ser reemplazadas por un promedio en el que cada electrón actúa como una distribución de carga esférica. Así, el potencial que resulta de este promedio es esféricamente simétrico.

Se espera que la función de onda de un electrón sometido a ese campo sea muy parecida a la que tiene un electrón en el átomo de hidrógeno; su dependencia angular será la misma, la única diferencia va a residir en la parte radial.

Como en el caso del átomo hidrógeno, los orbitales atómicos se caracterizan por tres números cuánticos: el número cuántico principal n , el número cuántico angular l y el número cuántico magnético m . Además debe añadirse el número cuántico de spin s . El **Principio de Exclusión de Pauli** establece que dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos n, l, m, s . De esta manera cada electrón está representado por un spinorbital caracterizado por estos cuatro números cuánticos.

En el caso RHF definido para capas cerradas, y conteniendo cada capa dos spinorbitales con la misma parte espacial, la simple integración de las ecuaciones de Hartree-Fock sobre las coordenadas de spin, hace que estas ecuaciones no dependan del spin, con lo cual el operador hamiltoniano conmuta con el operador \hat{S}^2 y comparte el mismo conjunto de funciones propias. Por lo tanto la función RHF es un autoestado de spin. Además, si la función de onda está construida con spinorbitales, soluciones del problema del campo central, el potencial RHF es de simetría esférica, y el operador de Fock

conmutará con los operadores de momento angular \hat{L}^2 y \hat{L}_z siendo la función RHF simétricamente autoconsistente.

En el estudio mecanocuántico de las moléculas, una de las suposiciones básicas es la de considerar que, en ellas, los electrones se distribuyen por toda la molécula en estados espaciales llamados orbitales moleculares, análogos a los orbitales atómicos. Esta idea fue propuesta casi desde el surgimiento de la mecánica cuántica por Hund y Mulliken.

De esta forma, el concepto de orbital molecular surge como una extensión del concepto de orbital atómico al caso de moléculas, y, como tal, el método de orbitales moleculares (MO), se basa en encontrar una función de onda electrónica aproximada que, en general, se extiende sobre toda la molécula.

$$\Psi = \hat{A}(\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n)$$

$$\varphi_i(1) = \varphi_i(x(1), y(1), z(1))$$

2.11.1

En estas expresiones el subíndice i se utiliza para distinguir los distintos orbitales moleculares y el índice 1 denota el electrón en cuestión

Si se incluye el spin, en analogía con el spin-orbital atómico, un spin-orbital molecular viene dado por $\phi_i = \varphi_i \eta_i$ donde η es la función de spin.

Un concepto importante en el método de los orbitales moleculares, al igual que en la teoría atómica, es el concepto de capa electrónica. Una capa electrónica se define como un conjunto de dos spinorbitales moleculares con la misma parte espacial pero con distinto spin, por lo tanto una estructura de capa cerrada se corresponde con una función de onda molecular fabricada con capas electrónicas completas.

En un principio, cualquier método en el que la función de onda molecular se construía como un producto antisimetrizado de unas combinaciones lineales de orbitales atómicos recibía el nombre de Método de los Orbitales Moleculares LCAO (MO). Para determinar los coeficientes de expansión se recurría a veces a conjeturas basadas en conocimientos empíricos, y los cálculos en el caso de moléculas poliatómicas se simplificaban recurriendo a aproximaciones drásticas. Así, en el método de Hückel, de aplicación para los electrones π de moléculas orgánicas, se ignoran todas las repulsiones interelectrónicas y los elementos de matriz del hamiltoniano se estimaban empíricamente.

A partir de que Roothaan propusiera su método para la determinación analítica de los orbitales moleculares,

el Método de los Orbitales Moleculares quedó completamente definido.

Los orbitales moleculares se expansionan generalmente en función de los orbitales atómicos centrados sobre los distintos átomos de la molécula, aunque también debido a las dificultades que surgen en el cálculo de las integrales a varios centros, se puede recurrir a desarrollarlos en un único centro (OCE), generalmente en el átomo más pesado. Pero la expansión a un centro, para que resulte efectiva, obliga a elegir un gran número de orbitales de base. Actualmente desde la comercialización de *software* que realiza integrales mono y bielectrónicas policéntricas (1-4 centros) en gaussianas, la expansión de la función de onda a varios centros es lo habitual.

Para realizar los cálculos SCF-LCAO(MO) es necesario evaluar los elementos de matriz de los operadores incluidos en el hamiltoniano del sistema. En la forma *ab-initio* todos estos cálculos se realizan numéricamente en computadoras digitales de alta velocidad, pero aún así el gran número de integrales a calcular hacen que, para sistemas de muchos electrones, estos cálculos se compliquen y, por lo tanto, sea necesario recurrir a aproximaciones.

Una de estas aproximaciones parte de no considerar aquellos electrones que están esencialmente localizados en la cercanía de los núcleos del sistema molecular. Esta simplificación se justifica sin más que tener en cuenta que los estados electrónicos de alta energía, (que corresponden a estos electrones internos) tienen una escasa participación en los fenómenos químicos de interés. Además, los cálculos realizados con esta aproximación, es decir, utilizando un número de electrones equivalentes a la suma total de los de valencia de los átomos, dan resultados concordantes con los datos experimentales obtenidos de los espectros fotoelectrónicos moleculares excitados con radiación ultravioleta lejana de alrededor de 20-40 ev (Lindholm y Astrink , 1985).

En el desarrollo de los métodos SCF-LCAO(MO) predomina una aproximación drástica que consiste en despreciar la integral de recubrimiento entre orbitales de átomos vecinos

$$\int \chi_a^i \chi_b^j = 0 \quad \text{si } a \neq b$$

Estos métodos aproximados son conocidos con las siglas NDO (CNDO, MNDO, MINDO) y han sido utilizado profusamente para evaluar calores de formación, geometrías moleculares, momentos dipolares, etc.

El constante desarrollo de la tecnología de la computación tanto en velocidad de proceso como en capacidad de memoria, hacen posible en la actualidad abordar de forma *ab-initio* problemas que hasta hace relativamente pocos años tenían que ser realizados por métodos más restringidos.

El uso de métodos tipo Hartree-Fock SCF-HF, seguidos por un cálculo de interacción de configuraciones IC, se hace más frecuente debido a la existencia de paquetes de *software* contruídos para este fin. No obstante, todavía, estos métodos quedan limitados al estudio de sistemas moleculares de mediano tamaño, formados a lo sumo por decenas de átomos ligeros.

El estado fundamental y los estados excitados de muchas moléculas de interés han sido calculados dentro de la aproximación de Hartree-Fock. La mayoría de las moléculas en su estado fundamental tienen la estructura de capa cerrada y, por lo tanto, es de aplicación para ellas la versión restringida del modelo(RHF)

Dentro de la aproximación RHF los orbitales moleculares φ_i son funciones propias del operador de Fock

$$\hat{F}_i \varphi_i^i = \varepsilon_i^i \varphi_i^i$$

Para facilitar el cálculo es conveniente emplear unos orbitales de base χ_i que sean funciones propias de las operaciones de simetría, \hat{T}_i , del sistema que conmutan con el operador de Fock

$$[\hat{F}_i, \hat{T}_i] = 0$$

2.11.2

De esta forma la matriz de Fock queda en forma de cajas, pudiendo determinarse separadamente los orbitales moleculares pertenecientes a las distintas simetrías.

Estos orbitales moleculares de simetría están deslocalizados por toda la molécula y, en particular, los que corresponden a la capa de valencia no reproducen la idea química de enlace. Por otra parte, como la función RHF es invariante con respecto a transformaciones lineales de los orbitales moleculares, cualquier combinación de estos representa la misma situación y por ello los orbitales moleculares individualmente considerados no tienen sentido físico alguno dentro de este modelo, sólo la función de onda total, es decir, la formada por el producto antisimetrizado de los orbitales moleculares tiene sentido físico.

En los sistemas moleculares la condición de doble ocupación se conserva pero el modelo de simetría central parece perderse completamente. Sin embargo, el potencial

conserva la simetría máxima A_1 , del grupo de simetría al que pertenece la molécula. Por otra parte, las transiciones electrónicas observadas pueden asignarse a saltos electrónicos entre niveles de simetría correspondientes a las representaciones irreducibles de dicho grupo de simetría.

Asimismo, en el caso de sistemas moleculares de capa cerrada, si la función de onda se construye con spinorbitales de simetría adaptada, pertenecientes a una de las representaciones irreducibles del grupo de simetría de la molécula, el operador de Fock tendrá la simetría completa de ese grupo y la solución RHF estará formada por orbitales moleculares deslocalizados de simetría adaptada.

2.11.1 LOCALIZACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES

Una gran parte de la química "moderna" de Lewis se ha correlacionado y explicado con el concepto de par electrónico de enlace. Estos pares electrónicos mantienen gran parte de su identidad independientemente del resto de la molécula.

Este mantenimiento de las propiedades de enlace permite asignar y contabilizar energías de enlace. El uso de estos conceptos para calcular propiedades

termodinámicas justificó, en su tiempo, esta suposición. Aun más, otras propiedades moleculares como susceptibilidad magnética, momento dipolar, etc. pueden también analizarse, aproximadamente, como la suma de contribuciones de enlaces individuales, y en la espectroscopia infrarroja se pone de manifiesto cierta constancia en las frecuencias de vibración asociadas a un enlace determinado, hecho este que permite la identificación de compuestos en la química orgánica.

Para obtener orbitales moleculares localizados se recurre al principio de máximo recubrimiento enunciado originalmente por Pauling. Este principio nos dice que el orbital de un átomo que puede solapar más al orbital del otro átomo es el que formará el enlace más fuerte con dicho átomo. Más aún, el enlace formado por un orbital dado tenderá a situarse en la dirección en que el orbital está más concentrado.

Pero, como se ha señalado anteriormente, la localización de orbitales si bien puede describir de una forma más adecuada las moléculas, no deja de ser arbitraria dentro del modelo RHF, dado que cualquier otra combinación de orbitales con otro criterio distinto es también válida y los orbitales moleculares no tienen individualmente realidad física alguna.

2.12 MODELO DE ENLACE DE VALENCIA (VB)

La estructura electrónica de las moléculas es usualmente descrita, ya sea por el modelo de orbitales moleculares, o por el de enlace de valencia. En particular la función MO de un solo determinante HF se ha mostrado útil para la descripción del estado fundamental de gran parte de las moléculas.

Los cálculos de interacción de configuraciones realizados, revelan que la función HF es la configuración más importante en la función de onda "exacta".

Algunos de los conceptos, tales como los diagramas de Walsh para la predicción de geometrías moleculares y las reglas de Woodward-Hoffmann para la predicción de reacciones químicas, tienen su origen en el modelo de orbitales moleculares.

A pesar de todo, en el modelo HF hay al menos dos serios inconvenientes. Por una parte no predice bien la disociación de las moléculas en fragmentos neutros, sino en iones, no pudiéndose describir correctamente la ruptura de los enlaces dentro de este modelo; el otro es que los orbitales canónicos HF se transforman como las representaciones irreducibles del grupo de simetría de la

molécula y poseen pues poca semejanza con la conformación de un enlace entre un par de electrones

El modelo de enlace de valencia está, por el contrario, más íntimamente ligado con la idea que se tiene de moléculas formadas por átomos unidos por enlaces localizados y, predice correctamente la ruptura de estos enlaces. Fue propuesto por primera vez por Heitler y London en 1927 para la molécula de hidrógeno, más tarde Pauling y otros lo desarrollaron para poder estudiar sistemas moleculares más complejos.

Ambos modelos MO y VB parten de dos situaciones distintas. El primero, tras considerar a los núcleos ubicados en la posición de equilibrio, trata de encontrar los orbitales monoeléctronicos que mejor describan la molécula, utilizando para ello el método variacional. El modelo VB parte de considerar los átomos infinitamente alejados para después reunirlos y obtener la configuración de equilibrio de la molécula. Dicho de otra forma, mientras que el modelo de orbitales moleculares considera la molécula como un ente formado por núcleos y electrones que adoptan la configuración más estable, al igual que en un átomo, el de enlace de valencia considera la molécula formada por pares de electrones asociados a unos enlaces, prescindiendo de los electrones de las capas internas. Si existen varias maneras de asociar los

electrones entre sí, la función VB más general será una combinación lineal de todas ellas.

A modo de ejemplo y para ilustrar lo anterior vamos a considerar el caso del estado fundamental de la molécula H_2 , y vamos a comparar el tratamiento que los dos modelos hacen de este sistema.

Consideremos dos átomos de hidrógeno en su estado fundamental que, con el único fin de distinguirlos en la exposición, los denotamos como átomos "a" y "b" respectivamente.

En su estado fundamental y a distancia infinita el hamiltoniano del sistema viene descrito por la suma de los dos hamiltonianos atómicos

$$\begin{aligned}H_0 &= H_1 + H_2 \\ H_1 &= -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a1}} \\ H_2 &= -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{b2}}\end{aligned}$$

2.12.1

donde los números 1 y 2 denotan electrones, las letras a, b núcleos y, r_{a1} , r_{b2} son los vectores de posición de cada electrón respecto al núcleo.

En estas condiciones el hamiltoniano es separable y la función de onda que describe el sistema será el producto de dos funciones de onda que sean solución del sistema atómico

$$\Phi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$$

Pero ésta no es la solución más general, pues los dos electrones son indistinguibles y hay que considerar el spin. Además, dado que el sistema es fermiónico la función de onda total ha de ser antisimétrica.

Se puede comprobar fácilmente que, para describir el estado fundamental singlete de este sistema, la función de onda exacta es

$$\Psi^{VB} = N \left[\left\| \varphi_a \overline{\varphi_b} \right\| + \left\| \overline{\varphi_a} \varphi_b \right\| \right]$$

2.12.2

Como hemos indicado, esta función da una descripción exacta del sistema cuando los átomos están infinitamente alejados y, por lo tanto, la función de onda, que se obtiene para la situación de equilibrio, va a reproducir la ruptura de la molécula en fragmentos atómicos neutros.

A medida que los átomos se acercan, van tomando relevancia en el hamiltoniano del sistema los términos que dan cuenta de las atracciones del electrón de un átomo por el núcleo del vecino, el de repulsión entre los dos electrones y el de repulsión nuclear

$$H = H_o + H'$$

$$H' = -\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

2.12.3

donde R da la posición relativa de los dos núcleos de hidrógeno

En el modelo de orbitales moleculares se considera a los dos electrones de la molécula sometidos al campo de los núcleos y al promedio de su interacción mutua. El hamiltoniano del sistema se puede organizar ahora de la siguiente forma

$$H = H_o + H'$$

$$H_o = \left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \right) + \left(-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \right)$$

$$H' = \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

2.12.4

Los términos entre paréntesis H_{O1} y H_{O2} se corresponden con el hamiltoniano para el ión H_2^+ y, por lo tanto, una función de onda de orden cero adopta la

forma de un producto antisimetrizado de spinorbitales que sean solución del sistema monoeléctrico H_2^+ . Estos spinorbitales los podemos aproximar por cierta combinación lineal de los orbitales atómicos del hidrógeno; tomemos para mayor sencillez la siguiente

$$\Phi = \varphi_a + \varphi_b$$

2.12.5

donde φ_a , φ_b son orbitales 1S centrados respectivamente en los átomos de hidrógeno a y b.

La función de onda HF vendrá ahora dada por

$$\Psi^{OM} = \|\Phi \bar{\Phi}\|$$

2.12.6

Si ahora se sustituye [2.12.5] en [2.12.6] se obtiene

$$\begin{aligned} \Psi^{OM} &= \|\varphi_a + \varphi_b, \overline{\varphi_a + \varphi_b}\| = \\ &= \|\varphi_a \bar{\varphi}_b\| + \|\varphi_b \bar{\varphi}_a\| + \|\varphi_a \bar{\varphi}_a\| + \|\varphi_b \bar{\varphi}_b\| \end{aligned}$$

2.12.7

Los dos primeros sumando se corresponden con la función de enlace de valencia (VB) y representan a un par electrónico en el que cada electrón está situado sobre un átomo distinto. Los dos siguientes son término iónicos y

representan la situación en la que los dos electrones pueden estar situados en uno solo de los átomos.

De acuerdo con esto último la expresión [2.12.7] se puede poner

$$\Psi^{OM} = \Psi^{VB} + \Psi^{ION}$$

2.12.8

Con los términos iónicos y covalentes se puede construir también una función más general de la siguiente forma

$$\Psi = \Psi^{VB} + \lambda \Psi^{ION}$$

2.12.9

Donde λ es cierta función $\lambda = \lambda(R)$ de la distancia R entre los dos núcleos.

Si en la expresión [2.12.19] hacemos $\lambda = 1$ obtenemos la función MO y si hacemos $\lambda = 0$ obtenemos la función VB.

Cuando R es muy grande la función VB es la solución exacta del problema con lo cual en [2.12.19] λ ha de ser cero. Se entiende ahora la razón por la cual la función de onda MO da una descripción inadecuada del problema; en la disociación prevalecen en ella los términos iónicos con igual peso que los covalentes y, en consecuencia, predice incorrectamente una disociación de la molécula en una mezcla de iones.

Para valores de R pequeños no podemos, a priori, decir cual ha de ser el valor de λ . Al contrario, este ha de ser obtenido variacionalmente. Los cálculos realizados (Marrell y Kettle 1983) dan un valor óptimo para λ comprendido entre 0 y 1, hecho este que evidencia que la función de onda óptima es intermedia entre la función VB y la función MO, si bien más cercana a la VB

De acuerdo con lo expresado en los párrafos anteriores, podemos concluir que la función MO no tiene en cuenta por definición la correlación electrónica al suponer que las dos estructuras (iónica y covalente) tienen la misma probabilidad, mientras que la función VB sobrestima en cierta manera la correlación al no considerar la posibilidad de que los dos electrones puedan estar sobre el mismo átomo.

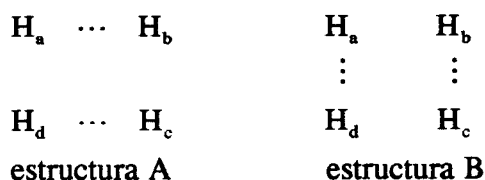
Para mejorar la descripción en el caso del modelo MO se recurre a la interacción de configuraciones (CI) con el fin introducir efectos de correlación; mientras que en el modelo de VB se puede mejorar los efectos de correlación si se considera, además de las estructuras covalentes, algunas estructuras de tipo iónico (resonancia iónico-covalente)

2.12.2 LA FUNCIÓN VB PARA MOLÉCULAS POLIELECTRÓNICAS

Como se ha visto en el caso de la molécula de hidrógeno, en el modelo de enlace de valencia (VB) se asocia un electrón a cada uno de los átomos que forman el enlace. Este electrón viene descrito por un spinorbital.

Esta manera de proceder es generalizable a sistemas con n electrones. Consideremos por ejemplo el sistema formado por cuatro átomos de hidrógeno; cada uno vendrá descrito en su estado fundamental por un spinorbital φ_i . Para obtener la función VB para dicho sistema hay que identificar primero las distintas estructuras resonantes posibles, es decir las distintas formas en las que se pueden establecer enlaces covalentes.

El número de estructuras posibles, para el sistema considerado, son dos, tal como se ven en la siguiente esquema



En él las letras a, b, c, d , simbolizan los distintos átomos de hidrógeno, y las líneas punteadas indican los enlaces;

así en la estructura A se establece un enlace entre los átomos a y b, y otro entre los átomos d y c

Este número de estructuras covalentes resonantes coincide con el número de estados singletes que pueden formarse a partir de 4 spinorbitales (2α y 2β) de spin no compensado

$$f_o^n = \binom{2n}{n} - \binom{2n}{n+1} = 2$$

2.12.10

donde n es el número de pares de electrones

A cada estructura resonante le corresponde una función propia de enlace, llamémoslas Ψ_A y Ψ_B

$$\Psi_A = \{ \{ \varphi_a \bar{\varphi}_b \varphi_c \bar{\varphi}_d \} \}$$

$$\Psi_B = \{ \{ \varphi_a \bar{\varphi}_d \varphi_b \bar{\varphi}_c \} \}$$

2.12.11

La función de onda de enlace de valencia más general será una combinación lineal de las funciones propias de enlace correspondiente a las dos estructuras.

$$\Psi^{VB} = \lambda_A \Psi_A + \lambda_B \Psi_B$$

2.12.12

Cada una de estas funciones propias de enlace son, a su vez, una combinación lineal de los 2^n determinantes de Slater que, para cada estructura, se pueden formar. Así para la estructura A tenemos

$$\Psi_A^1 = \|\varphi_a \bar{\varphi}_b \varphi_c \bar{\varphi}_d\|$$

$$\Psi_A^2 = \|\varphi_b \bar{\varphi}_a \varphi_c \bar{\varphi}_d\|$$

$$\Psi_A^3 = \|\varphi_a \bar{\varphi}_b \varphi_d \bar{\varphi}_c\|$$

$$\Psi_A^4 = \|\varphi_b \bar{\varphi}_a \varphi_d \bar{\varphi}_c\|$$

2.12.13

La función propia correspondiente a esta estructura A quedará:

$$\Psi_A = \sum_{i=1}^4 \lambda_A^i \Psi_A^i$$

2.12.14

Para determinar los coeficientes de combinación λ_i se puede recurrir a varios procedimientos. Uno de ellos es simetrizar respecto al spin, con lo cual se obtiene una función de onda singlete y, por lo tanto, función propia de \hat{S}^2 . Otro procedimiento, más intuitivo, es verificar que la función de onda asociada a un enlace sea antisimétrica respecto al intercambio de electrones. Por ejemplo si intercambiamos los spines entre los orbitales a y b la función de onda total ha de cambiar de signo.

Operando de esta forma se comprueba fácilmente que todas las λ_i han de valer la unidad, con lo cual la

función propia de enlace correspondiente a la estructura A queda de la forma

$$\Psi_A = \Psi_A^1 + \Psi_A^2 + \Psi_A^3 + \Psi_A^4$$

2.12.15

Si se procede de una forma análoga para la estructura B se encuentran los siguientes determinantes de Slater

$$\Psi_B^1 = \|\varphi_a \bar{\varphi}_d \varphi_b \bar{\varphi}_c\|$$

$$\Psi_B^2 = \|\varphi_d \bar{\varphi}_a \varphi_b \bar{\varphi}_c\|$$

$$\Psi_B^3 = \|\varphi_a \bar{\varphi}_d \varphi_c \bar{\varphi}_b\|$$

$$\Psi_B^4 = \|\varphi_d \bar{\varphi}_a \varphi_c \bar{\varphi}_b\|$$

2.12.16

y la función propia de enlace correspondiente a esta estructura es

$$\Psi_B = \Psi_B^1 + \Psi_B^2 + \Psi_B^3 + \Psi_B^4$$

2.12.17

Con todo lo anterior la función VB más general es una combinación lineal de las funciones propias correspondientes a las dos estructuras como se señala en [2.12.12], quedando la función de enlace de valencia para el sistema como una combinación lineal de 8 determinantes de Slater. El número de determinantes se puede reducir a seis al haber dos determinantes en la estructura B que son iguales a otros dos en la estructura A

$$\Psi_B^1 = \Psi_A^1$$

$$\Psi_B^4 = \Psi_A^4$$

Este número de seis determinantes, linealmente independientes, se corresponde con la dimensión del espacio vectorial, es decir con el número de funciones, linealmente independientes, que pueden formarse por permutación de las funciones de spin, a partir de un producto de cuatro spinorbitales (2α y 2β) de spin compensado.

En general los coeficientes λ_A y λ_B de la expresión [2.12.12] se determinan variacionalmente y la ganancia en energía que se obtiene debido a ella recibe el nombre de energía de resonancia.

No obstante estos valores pueden ser predichos en algunos casos mediante el análisis de la conformación espacial. Así, por ejemplo, cuando los cuatro átomos de hidrógeno se disponen geométricamente formando un cuadrado, estos valores han de ser iguales ya que las dos estructuras resonantes son equiprobables, y cuando los átomos están dispuestos en forma rectangular de tal modo que la distancia entre a y b, sea mucho más pequeña que entre a y d, la primera estructura resonante prevalecerá con mucha diferencia sobre la segunda y una sola de las

estructuras es entonces una buena aproximación para el problema.

En el caso general de un sistema poliatómico, para formar la función de enlace de valencia, es necesario encontrar todas las estructuras resonantes posibles, para ello podemos emplear las conocidas reglas de **Rummer** (Smeyers, 1970) si bien el número de estructuras coincide con el de funciones propias de spin que se pueden formar.

Como cada una de las estructuras es a su vez una combinación lineal de 2^n determinantes de Slater, se comprende entonces como la función enlace de valencia se va complicando a medida que aumenta el número de enlaces. Esta es una de las razones por las cuales el modelo VB no ha sido tan utilizado como el de MO.

La función MO en su forma restringida (RHF) es de un solo determinante y, como ya hemos indicado, da una descripción razonable del estado fundamental de la mayoría de las moléculas de interés.

Otra de las razones que hacen poco manejable al modelo VB, es la no ortogonalidad de los orbitales atómicos con que se construyen los determinantes, razón por la cual no se pueden aplicar las reglas de Slater,

que simplifican el cálculo de los elementos de matriz entre determinantes. Sin embargo, es usual considerar dichos orbitales como ortogonales; esta restricción es conocida como **ortogonalidad fuerte**.

También debido a esas dificultades y con el objeto de simplificar la aplicación del modelo, se han desarrollado numerosas aproximaciones semiempíricas y se han formulado reglas para evaluar las integrales sin que sea necesaria la expansión total de la función de onda. Esta es la base de los métodos empíricos de enlace de valencia como el *Perfect Pairing Aproximation*

2.12.3 TRATAMIENTO DE ENLACE DE VALENCIA DEL DIHIDRURO DE BERILIO

Consideremos ahora el sistema formado por un átomo de berilio y dos de hidrógeno.

Los electrones de cada uno de los átomos de hidrógeno en su estado fundamental vienen descritos por sendos orbitales $1S$ que, con el único fin de distinguirlos en la exposición, los rotulamos como $1S_a$ y $1S_b$.

El átomo de berilio en su estado fundamental tiene la configuración electrónica $1S^2 2S^2$. Esta configuración no va a permitir la formación de un enlace (Chan y Davidson, 1968) siendo esencial para ello la promoción de un electrón del nivel $2S$ al $2P$. Es decir, para la formación de la molécula de dihidruro a partir de sus componentes atómicos, el átomo de berilio se supone en el "estado de valencia", $1S^2 2S 2P$, el cual se corresponde con una configuración excitada que incluye múltiples estados y no es, por lo tanto, un estado espectroscópico, es decir un estado directamente observable.

Para construir la función de enlace de valencia del dihidruro de berilio hay que formar las funciones propias de enlace considerando todas las estructuras resonantes posibles.

En este caso, como los dos enlaces Be-H han de ser equivalentes, hay que considerar todas las combinaciones posibles entre la capa de valencia del berilio 2S 2P y los orbitales 1S_a y 1S_b de los átomos de hidrógeno.

Otra forma alternativa, que además reduce el número de estructuras, es suponer que los orbitales atómicos del berilio, que intervienen en las funciones propias de enlace, son ciertas mezclas de los orbitales 2S y 2P que, para el caso del estado de equilibrio, den lugar a dos enlaces Be-H equivalentes. A estos orbitales se les denomina orbitales híbridos, y vienen dados por (Mc Quarric, 1983)

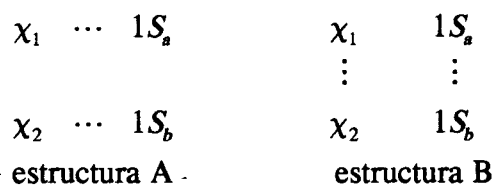
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_z)$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_z)$$

2.12.18

Estos orbitales híbridos permiten describir dos enlaces Be-H equivalentes para el estado fundamental en el equilibrio sin la concurrencia para ello de múltiples estructuras resonantes.

Para formar la función VB del dihidruro de berilio, se parte entonces de dos orbitales de valencia equivalentes χ_1 χ_2 del átomo de berilio y de los orbitales atómicos de los hidrógenos $1S_a$ y $1S_b$.

Las estructuras resonantes, considerando solo la capa de valencia, són



La estructura A representa sendos enlaces equivalentes entre los el átomo de berilio y cada uno de los átomos de hidrógeno; mientras que la B representa un átomo de berilio de capa cerrada y un enlace entre los dos átomos de hidrógeno.

A estas estructuras le corresponde las siguientes funciones propias de enlace

$$\Psi_A = \left\{ \left\| \chi_1 1\bar{S}_a \chi_2 1\bar{S}_b \right\| \right\}$$

$$\Psi_B = \left\{ \left\| \chi_1 \bar{\chi}_2 1S_a 1\bar{S}_b \right\| \right\}$$



Cada función propia de enlace es a su vez combinación lineal de 2^n determinantes de Slater.

La función VB más general tendrá la forma

$$\Psi^{VB} = \lambda_A \Psi_A + \lambda_B \Psi_B$$

y los coeficientes λ se determinan variacionalmente.

Se podrían incluir aquí más configuraciones, incluyendo algunas de tipo iónico (*Full VB*), pero para el estado fundamental en equilibrio del dihidruro de berilio, con la primera configuración se puede tener una razonable descripción del sistema. (Robert *et al.*, 1971)

La estructura B sin embargo va a ser importante solamente fuera del equilibrio molecular y fundamentalmente cuando los átomos de hidrógeno se acerquen entre sí; su contribución al equilibrio molecular se puede considerar, en principio, pequeña.

2.12.4 EL MODELO DE ENLACE DE VALENCIA GENERALIZADO

Al aplicar la aproximación G1 a moléculas, se obtienen variacionalmente orbitales moleculares localizados enlazantes y antienlazantes (Ladner y Goddard III, 1969). Esta propiedad del esquema G1 sugiere una generalización del modelo VB en la que los spinorbitales, no son ahora spinorbitales atómicos híbridos, sino que puedan desarrollarse en función de orbitales de base centrados en los distintos átomos del sistema. Las estructuras resonantes posibles son ahora descritas por otras tantas funciones tipo G1.

Al igual que en el modelo de enlace de valencia, la no ortogonalidad, junto con el elevado número de determinantes que resultan, dificultan grandemente los cálculos dentro de este esquema.

Con objeto de evitar el problema de la no ortogonalidad en los orbitales, Goddard sugirió despreciar los recubrimientos entre aquellos orbitales que no pertenezcan a un mismo par electrónico

$$\langle \varphi_i^a | \varphi_j^b \rangle = S_{ij} \delta_{ab}$$

2.12.19

donde i, j denotan electrones y a, b capas

Esta restricción es conocida como **ortogonalidad fuerte** (Arai, 1960; Löwdin, 1961) o ***Separated Pair Restriction***. (Parks y Parr, 1960)

Los orbitales moleculares se determinan a continuación por un procedimiento autoconsistente al igual que en el modelo Hartree-Fock, por esta razón, la aplicación de este modelo G1 a sistemas moleculares es llamada como modelo de Enlace de Valencia Generalizado autoconsistente GVB

CAPÍTULO 3

EL MODELO OMEGA Y SU APLICACIÓN A PEQUEÑOS SISTEMAS MOLECULARES

3.1 EL MODELO OMEGA: ANTECEDENTES.

Como se ha visto en el capítulo anterior, una de las formas de introducir correlación electrónica es eliminando la restricción de doble ocupación. Una función de prueba DODS (2.8.1) así construida, en el caso de su versión más simple de un solo determinante presenta el inconveniente de no ser función pura de spin y por lo tanto, colapsa a veces en una solución RHF durante el proceso de optimización. Este hecho ocurre especialmente en sistemas de capa cerrada en las cercanías de la situación de equilibrio (Smeyers, 1990).

También se ha indicado en (2.9) que una de las formas de evitar estos inconvenientes es la proyección, antes de la optimización, del determinante DODS sobre el espacio de spin deseado. Nacen de esta forma los modelos DODS proyectados.

El modelo HF proyectado de spin (s-PHF), como se ha dicho en (2.9.1), está basado en el proyector de Löwdin

$$\hat{\Theta}_I = \prod_{k=1, n} \frac{\hat{S}^2 - S_k(S_k + 1)}{S_I(S_I + 1) - S_k(S_k + 1)}$$

3.1.1

Este operador realiza una proyección ortogonal sobre los autoestados con autovalor $S_I(S_I + 1)$ del operador \hat{S}^2

Una de las ventajas que posee este proyector es la de simplificar el cálculo de los elementos de matriz entre los determinantes de Slater DODS proyectados. Efectivamente, el operador $\hat{\Theta}$ es hermítico e idempotente y conmuta con el operador antisimetrizador (Löwdin, 1955)

$$\begin{aligned}\hat{\Theta}^\dagger &= \hat{\Theta} \\ \hat{\Theta}^2 &= \hat{\Theta} \\ [\hat{A}, \hat{\Theta}] &= 0\end{aligned}$$

3.1.2

por lo tanto si Ψ es la función de onda resultante de la antisimetrización y posterior proyección de un producto de Hartree tipo DODS $\Phi = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n$

$$\Psi = \hat{\Theta} \hat{A} \Phi$$

3.1.3

Se cumple que

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \hat{\Theta} \hat{A} \Phi | H | \hat{\Theta} \hat{A} \Phi \rangle = \sqrt{n!} \langle \hat{\Theta} \hat{A} \Phi | H | \Phi \rangle$$

3.1.4

donde se ha tenido en cuenta, además de [3.1.2], la propiedad de la quasidemotencia del operador antisimetrizador

$$\hat{A}^2 = \sqrt{n!} \hat{A}$$

De la expresión [3.1.4] resulta que para el cálculo de los elementos de matriz sólo hemos de considerar en el *Ket* la diagonal principal.

La función Ψ obtenida de esta forma resulta ser invariante bajo transformaciones unitarias y por lo tanto los orbitales moleculares pueden elegirse ortogonales, sin que de ello resulte una restricción.

En la aproximación DODS la función de onda conserva todavía una estructura de pares de electrones de spin opuesto. Los orbitales de un mismo par electrónico aún son muy similares en forma y energía.

Desde este punto de vista la función s-PHF tiene dos importantes inconvenientes que mostraremos a continuación

De la aplicación del proyector $\hat{\Theta}_1$ a un determinante de Slater $D_{\alpha\alpha}$ tipo DODS se obtiene

$$\hat{\Theta}_1 D_{\alpha\alpha} = \sum_{p=0}^{n_\beta} C_p(S, n_\alpha, n_\beta) \sum_k D_{pk}$$

3.1.5

donde se ha considerado que el número de spinorbitales alfa (n_α) es mayor que el de spinorbitales beta (n_β). La expresión D_{pk} simboliza a los determinantes de Slater generados por todas las permutaciones de funciones de spin y el índice p representa el número de transposiciones.

Los coeficientes de Sanibel (C_p) son, como se ha dicho, constantes que dependen solamente del número de transposiciones, del número de electrones de cada spin y del número cuántico de spin S

Restringiendo los anteriores coeficientes al caso del estado singlete de moléculas con capas completas $n_\alpha = n_\beta$ obtenemos:

$$C(0, n) = \frac{(-1)^p}{n+1} \binom{n}{p}^{-1}$$

3.1.6

De la expresión [3.1.5] y de los valores de los coeficientes de Sanibel [3.1.6], por proyección de un determinante DODS de cuatro electrones se obtiene

$${}^1\Psi_1^{PHF} = \frac{1}{6} [2\|\varphi_1\bar{\varphi}'_1\varphi_2\bar{\varphi}'_2\| - \|\bar{\varphi}_1\varphi'_1\varphi_2\bar{\varphi}'_2\| - \|\varphi_1\bar{\varphi}'_1\bar{\varphi}_2\varphi'_2\| - \|\varphi_1\varphi'_1\bar{\varphi}_2\bar{\varphi}'_2\| - \|\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}'_1\varphi_2\varphi'_2\| + 2\|\bar{\varphi}_1\varphi'_1\bar{\varphi}_2\varphi'_2\|]$$

3.1.7

Ahora bien, teniendo en cuenta que, en este caso, de acuerdo con [2.7] existen dos funciones singletes, es decir que el subespacio singlete es de dimensión dos, se puede encontrar, por proyección seguida de ortogonalización de uno de los determinantes correspondientes a una sola permutación, la función singlete complementaria

$${}^1\Psi_2 = \frac{1}{4} [\|\bar{\varphi}_1\varphi'_1\varphi_2\bar{\varphi}'_2\| + \|\varphi_1\bar{\varphi}'_1\bar{\varphi}_2\varphi'_2\| - \|\varphi_1\varphi'_1\bar{\varphi}_2\bar{\varphi}'_2\| - \|\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}'_1\varphi_2\varphi'_2\|]$$

3.1.8

Se observa que:

1) Algunos de los términos de las expresiones [3.1.7] y [3.1.8] contienen pares con idéntica función de spin

2) Algunos de los términos de [3.1.7] y [3.1.8], igualmente probables, tienen coeficientes diferentes

En los determinantes de Slater 4° y 5° de la primera función y 3° y 4° de la segunda, los orbitales moleculares de la misma capa tienen igual función de spin. Por tratarse de determinantes tipo DODS este hecho no viola el principio de Pauli pero representan configuraciones muy excitadas afectando desfavorablemente a la energía.

Estos dos hechos redundan en una descripción inadecuada del sistema molecular considerado.

En efecto, consideremos el caso sencillo de una base en la forma

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= 1S \\ \varphi_1' &= 1S + 3S \\ \varphi_2 &= 2S \\ \varphi_2' &= 2S + 4S\end{aligned}$$

Sustituyendo estos valores en la función de onda queda

$$\begin{aligned}\|\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_1' \varphi_2 \varphi_2'\| &= \|\overline{1S3S} 2S4S\| \\ \|\varphi_1 \varphi_1' \bar{\varphi}_2 \bar{\varphi}_2'\| &= \|1S3S \overline{2S4S}\|\end{aligned}$$

que corresponden a estados altamente excitados.

Heikes y Gallup (1969) obtienen que la mejor función singlete es la siguiente combinación lineal

$${}^1\Psi^{PHF} = \frac{6}{8} {}^1\Psi_1^{PHF} - \frac{1}{2} {}^1\Psi_2$$

3.1.9

que no es más que una combinación de determinantes de Slater de la forma

$${}^1\Psi^{PHF} = \frac{1}{4} [\|\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}'_1\bar{\varphi}_2\bar{\varphi}'_2\| + \|\varphi_1\bar{\varphi}'_1\varphi_2\bar{\varphi}'_2\| - \|\bar{\varphi}_1\varphi'_1\varphi_2\bar{\varphi}'_2\| - \|\varphi_1\bar{\varphi}'_1\bar{\varphi}_2\varphi'_2\|]$$

3.1.10

donde se observa que no aparecen determinantes con igual función de spin en los orbitales que pertenecen a una misma capa.

Esta función corresponde a cierta combinación lineal de vectores de base en el subespacio proyectado y es por lo tanto el resultado de una proyección ortogonal y posterior giro en dicho subespacio.

3.2 EL OPERADOR DE PROYECCIÓN OMEGA

Smeyers y colaboradores (1985, 1986, 1987, 1988) propusieron un nuevo operador de proyección para fabricar la función de onda correspondiente al estado fundamental de sistemas atómicos y moleculares. Este proyector al que se llamó proyector OMEGA actúa sobre un producto de Slater tipo DODS intercambiando las funciones de spin alfa por las de spin beta dentro de una misma capa

$$\hat{\Omega} = \prod_{k=1,3,5,\dots}^{2n-1} \left[\frac{1 - (k, k+1)}{2} \right]$$

3.2.1

donde k sólo toma valores impares y $(k, k+1)$ es un operador de permutación que intercambia las funciones de spin del par electrónico $(k, k+1)$.

Dicho operador actúa solamente entre electrones pertenecientes a la misma capa, y cumple la condición de ser hermítico e idempotente (Smeyers, 1990)

$$\begin{aligned}\hat{\Omega}^1 &= \hat{\Omega} \\ \hat{\Omega}^2 &= \hat{\Omega}\end{aligned}$$

3.2.2

por lo tanto es un proyector.

Los productos de Slater que se obtienen por proyección, son posteriormente antisimetrizados con respecto al intercambio de los spinorbitales para obtener la función de onda **Omega**

$$\Psi = A\hat{\Omega}\Phi$$

$$\Phi = \varphi_1\bar{\varphi}'_1\varphi_2\bar{\varphi}'_2$$

3.2.3

Debido a su definición, se verifica que Ψ no contiene determinantes de Slater en los cuales spinorbitales pertenecientes a una misma capa tengan igual función de spin.

Se puede comprobar fácilmente, que la función de onda Omega es un autoestado de spin con $M_S=S$ y que, por lo tanto, en el caso de nuestro interés de sistemas de capas completas, es un singlete.

Para ello consideremos el operador de Dirac del momento de spin total

$$\hat{S}^2 = \left\{ \frac{1}{4} [(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2(n_\alpha - n_\beta)] + \sum_k^N \hat{P}_{\alpha\beta}^k \right\}$$

donde $\hat{P}_{\alpha\beta}^k$ es una transposición de spin alfa en spin beta de las $N=n_\alpha*n_\beta$ posibles. Dicho operador se puede poner de forma abreviada como

$$\hat{S}^2 = \hat{C} + \hat{T}$$

\hat{C} es un operador que actúa multiplicando por una constante y \hat{T} es el operador de transposición de funciones de spin alfa por beta.

$$\hat{T} = \sum \hat{P}_{\alpha\beta}^k$$

Se comprueba fácilmente que el operador \hat{T} conmuta con el operador Omega

$$[\hat{T}, \hat{\Omega}] = 0$$

y por lo tanto

$$[\hat{S}^2, \hat{\Omega}] = 0$$

es decir

$$\hat{S}^2 \hat{\Omega} \Phi = \hat{\Omega} \hat{S}^2 \Phi = \hat{\Omega} (S(S+1)) \Phi = S(S+1) \hat{\Omega} \Phi$$

Al antisimetrizar el producto de Hartree proyectado se asegura por otra parte que la parte espacial de la función Omega es simétrica, con lo cual la función total es antisimétrica, siendo además autoestado de spin con $M_S = S$

3.3 LA FUNCIÓN OMEGA PARA SISTEMAS MOLECULARES DE CAPAS COMPLETAS

Como se ha visto en el párrafo anterior la función de onda Omega se obtiene por proyección, seguida de antisimetrización de un producto de Hartree tipo DODS.

$$\Psi = A\hat{\Omega}\Phi$$
$$\Phi = \varphi_1\bar{\varphi}'_1 \dots \varphi_n\bar{\varphi}'_n$$

Para un sistema molecular de $2n$ electrones consiste en una combinación lineal de los 2^n determinantes DODS que se obtienen por intercambio de las funciones de spin entre los spinorbitales de una misma capa.

En el caso mas simple de sistemas con dos electrones el operador omega se escribe

$$\Omega = \frac{1 - (1,2)}{2}$$

y de su aplicación seguida de antisimetrización se obtiene

$$\Psi = \frac{1}{2}(\|\varphi_1\bar{\varphi}'_1\| - \|\bar{\varphi}_1\varphi_1'\|)$$

En este caso de [2.9.3] se sigue que el subespacio singlete es no degenerado. Así, la función Omega concide con la s-PHF. Igualmente al no haber otros estados de spin par esta función coincide con la función semiprojectada (s-HPHF) sobre estados pares. Además por lo visto en [2.9] coincide con las funciones G1 y GF

En el caso de sistemas moleculares de cuatro electrones se obtiene

$$\Psi = \hat{A}\hat{\Omega}\Phi = \frac{1}{4} [\|\bar{\varphi}_1\varphi'_1\bar{\varphi}_2\varphi'_2\| + \|\varphi_1\bar{\varphi}'_1\varphi_2\bar{\varphi}'_2\| - \|\bar{\varphi}_1\varphi'_1\varphi_2\bar{\varphi}'_2\| - \|\varphi_1\bar{\varphi}'_1\bar{\varphi}_2\varphi'_2\|]$$

3.3.1

que concide con la propuesta por Gallup, y, de acuerdo con lo visto en (3.1), puede ser obtenida por proyección ortogonal, y posterior giro en el subespacio singlete.

Comparando la función [3.3.1] con la [2.12.13] y [2.12.14] se evidencia que la función Omega es idéntica a la función VB para una sola estructura, sólo que construida con spinorbitales moleculares.

Esta relación entre la función Omega y la función VB no se circunscribe, sin embargo, a este caso particular. La equivalencia entre la función Omega y la G1 de Goddard ha sido formalmente establecida (Karadakov y y Castaños, 1985) y por lo tanto la función Omega

tiene todas las propiedades de la G_1 . Lo que diferencia al modelo Omega del G_1 propuesto por Goddard es que en este último, para la determinación de la función de Onda, se ha impuesto la ortogonalidad fuerte, restricción que no se aplica en el primero.

En resumen, la función de onda Omega es un autoestado de spin, en nuestro caso singlete. Además el operador Omega actúa sobre un producto de Slater tipo DODS, intercambiado las funciones de spin de los spinorbitales sólomente dentro de cada capa. La función Omega cumple también el principio de Pauli. En este sentido el modelo Omega comparte un criterio similar que las funciones G_i de Goddard, es más, la función Omega coincide exactamente con una de ellas, la G_1 , sólo que ahora tiene su origen en un argumento físico sencillo en lugar de la resolución de un complicado formalismo basado en las propiedades del grupo de permutaciones

3.4 ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN OMEGA. MATRIZ DENSIDAD

Uno de los procedimientos para estudiar las propiedades de las funciones de onda de los modelos EHF es el análisis de estas en término de sus matrices de densidad, orbitales naturales y equivalencia configuracional en función de los orbitales naturales.

Este tipo de análisis, ha mostrado su utilidad en el estudio de todos los modelos que intentan, mejorando la función de onda, introducir correlación electrónica. Es decir, en los modelos que describen el movimiento electrónico de una forma menos restringida que el método Hartree-Fock tradicional.

Las ventajas obtenidas por los diferentes modelos EHF respecto al modelo RHF, son puestas de manifiesto ya que, este método de análisis, permite el estudio comparativo de las funciones de onda. De este modo, disponemos de otra herramienta más para estudiar la bondad de un modelo sin limitarnos únicamente a consideraciones energéticas.

La aplicación de estos métodos de análisis en los modelos estudiados anteriormente, están recogidos en una amplia bibliografía, un buen resumen de los cuales puede encontrarse en (Smeyers, 1990).

3.4.1 MATRIZ DENSIDAD DE LA FUNCIÓN OMEGA

El operador densidad reducido de primer orden para la función Omega viene dado por (Ver apéndice)

$$\rho(1'|1) = \int \Gamma(1'|1) d\sigma = N \int \Psi_0^*(1', 2, \dots, n) \Psi_0(1, 2, \dots, n) d\tau_2 \dots d\tau_n d\sigma$$

3.4.1

Para su obtención hemos de sustituir la función Omega(3.1.3) e integrar sobre todas las coordenadas espaciales de las partículas 2, 3, ..., n y sobre las coordenadas de spin. Se obtiene

$$\rho(1'|1) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varphi_1^i \varphi_1^j A_{ij}$$

3.4.2

donde A_{ij} es función sólo de los recubrimientos entre los orbitales moleculares φ^i

En nuestro caso los orbitales no son ortogonales entre sí, por lo tanto, las expresiones de los elementos de matriz A_{ij} en función de los recubrimientos serán especialmente complicadas.

En el caso de sistemas de cuatro electrones (Martín González, 1987) tenemos las siguientes expresiones para los elementos de la matriz densidad

$$A_{ii} = [2 - \langle i'j' \rangle - \langle i'j \rangle - 2\langle i'j \rangle \langle i'j' \rangle - \langle jj' \rangle \langle jj \rangle]$$

$$A_{ii'} = [2\langle ii' \rangle (1 + \langle jj' \rangle \langle jj \rangle) - (\langle ij' \rangle \langle i'j \rangle + \langle ij \rangle \langle i'j' \rangle) (\langle jj' \rangle - \langle ij' \rangle \langle i'j \rangle + \langle ij \rangle \langle i'j' \rangle)]$$

$$A_{ij} = 2[\langle ij \rangle \langle i'j' \rangle \langle i'j' \rangle - \langle ij \rangle - \langle i'j' \rangle \langle ii' \rangle \langle jj' \rangle - 2\langle i'j \rangle \langle i'j' \rangle \langle ij' \rangle - \langle ij' \rangle \langle jj' \rangle - \langle ii \rangle \langle i'j \rangle]$$

En estas expresiones i e i' (ó j y j') corresponden a orbitales dentro de la misma subcapa.

En el caso particular del átomo de berilio los recubrimientos entre los orbitales de diferentes subcapas son pequeños y la representación de la matriz densidad adopta la siguiente forma de cajas

$$A = \begin{bmatrix} x & z & 0 & 0 \\ z & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & y & u \\ 0 & 0 & u & y \end{bmatrix}$$

Con x, y, z, u valores que dependen de los recubrimientos

Para el caso del sistema molecular LiH en el equilibrio, la forma cualitativa de la matriz densidad es

$$A = \begin{bmatrix} x & z & -t & -t \\ z & x & -t & -t \\ -t & -t & y & u \\ -t & -t & u & y \end{bmatrix}$$

Los valores de t si bien son menores que los de los otros, no son tan próximos a cero como en el caso atómico (Martín González, 1987). Esta relativa estructura de cajas va modificandose a medida que la molécula se disocia.

Al aumentar el número de electrones, la expresión analítica de la matriz A se hace inabordable, pero no así su obtención numérica, ya que puede obtenerse como un subproducto más en el cálculo de las integrales monoeléctricas.

En todo caso debido a la pequeña magnitud de los recubrimientos entre orbitales de subcapas diferentes, la matriz A seguirá teniendo cualitativamente forma de cajas para el caso de sistemas moleculares en el equilibrio y, de una forma análoga a lo que sucedía en los sistemas de cuatro electrones, las características de estas cajas cambiarán en la disociación.

3.4.2 ORBITALES NATURALES Y NÚMEROS DE OCUPACIÓN

Al diagonalizar la matriz densidad reducida de primer orden encontramos unos autovalores y unos vectores propios. Se conocen como orbitales naturales, aquellos que diagonalizan la matriz densidad, mientras que los valores propios correspondientes reciben el nombre de números de ocupación. El proceso de diagonalización conserva la traza, y la suma de los números de ocupación ha de ser igual al de electrones (ver Apéndice), aunque en este caso, dichos números de ocupación, no serán enteros.

Sea A es la representación matricial del operador densidad. Podemos poner

$$\rho(1|1) = \varphi^t A \varphi$$

3.4.3

Donde φ es el vector fila $(\varphi^1 \varphi^2 \dots \varphi^n)$ formado por los orbitales moleculares

Por otra parte los orbitales φ^i están, a su vez, desarrollados en unas funciones de base χ_i , que no son ortonormales entre sí. Este desarrollo en forma matricial viene expresado por

$$\varphi = C\chi$$

La matriz de recubrimientos entre los orbitales χ_i será

$$C^t \chi^t \chi C = C^t S_r C = S$$

3.4.5

Para obtener los orbitales naturales, se ha de diagonalizar $\rho(1'|1)$. De ello resultará una expresión del tipo

$$\rho(1,1') = \sum_{i=1}^N N_i \Psi_i \Psi_i'$$

3.4.6

Los autovalores N_i son los números de ocupación, que deben cumplir la condición

$$\sum_{i=1}^N N_i = n$$

3.4.7

siendo n el número de electrones.

Las funciones propias Ψ_i , son los orbitales naturales y vendrán dadas en función de los orbitales moleculares φ^i por

$$\Psi = R\varphi$$

3.4.8

La norma de las autofunciones Ψ será

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = R\varphi^t \varphi R = R^t S R = D$$

3.4.9

La matriz resultante \mathbf{D} es, lógicamente, diagonal, y sus elementos serán d_{ii} . Tomando los valores $d_i = \sqrt{d_{ii}}$, los orbitales naturales normalizados serán los anteriores, divididos por la norma, es decir

$$\Psi_i = \frac{1}{d_i} \sum_{j=1}^N R_{ij} \phi_j$$

3.4.10

y los números de ocupación serán $N_i^{oc} = N_i d_i$.

3.4.3 EQUIVALENCIA CONFIGURACIONAL

Como se ha visto, los orbitales naturales, vienen expresados en función de los orbitales Omega a través de la matriz \mathbf{R} [3.4.7]. Invirtiendo esta matriz se obtiene la expresión de los últimos en función de los naturales.

Sustituyendo los orbitales Omega, obtenidos de esta forma, en la expresión general de la función Omega ($\Psi = \mathbf{A}\Phi$) se obtiene la función de onda expresada en término de los orbitales naturales.

Esta expresión es conocida como **Equivalencia Configuracional** en término de los orbitales naturales y toma la forma de una combinación lineal de determinantes de Slater, contruídos con spinorbitales naturales. Este desarrollo incluirá además de la configuración fundamental configuraciones con simples, dobles, y, en general, múltiples excitaciones

De esta manera, se puede comparar la función de Onda Omega con una interacción de configuraciones, en la que se ha hecho una determinada selección de las configuraciones que intervienen.

Para el sistema molecular de cuatro electrones visto en (3.4.1), se observa (Martín González, 1987) que a la

distancia de equilibrio, la función Omega es prácticamente equivalente a una sólo configuración de capa cerrada del tipo $(1\sigma^2, 2\sigma^2)$ (configuración fundamental).

No obstante, unas cuantas configuraciones biexcitadas juegan también algún papel y son responsables de la introducción de efectos de correlación.

A grandes distancias, además de la configuración fundamental, intervienen de forma significativa otras configuraciones, como son aquellas que dependen de orbitales antienlazantes, que introducen efectos de correlación alternante en la capa de valencia, y propician la ruptura del sistema en fragmentos neutros.

3.5 DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE CÁLCULO

3.5.1. FUNCIONES DE BASE. INTEGRALES MONO Y BIELECTRÓNICAS

En los cálculos de este tipo lo primero que hay que afrontar es la elección de un conjunto de funciones de base adecuadas y el cálculo de las integrales mono y bielectrónicas entre ellas.

En los cálculos mecanocúanticos de moléculas es habitual desarrollar los orbitales moleculares en funciones gaussianas (GTO). Las funciones GTO, introducidas por Boys (1970), exhiben una serie de propiedades que las hacen idóneas para el cálculo de las integrales policéntricas. El producto de dos funciones GTO centradas en dos puntos A y B puede reducirse a otra función GTO centrada en un punto C que está en la recta que une los dos puntos A y B. Así pues, el cálculo de las integrales moleculares a tres o cuatro centros puede reducirse al cálculo de integrales de sólo un centro.

Las GTO sin embargo ofrecen dos inconvenientes. Por una parte, no dan una descripción adecuada de la nube electrónica a distancias próximas al núcleo, ni a distancias muy alejadas. El segundo se debe a que para

para lograr resultados satisfactorios hay que tomar un gran número de gaussianas.

Las funciones de base empleadas suelen ser STO desarrolladas en un conjunto de funciones gaussianas en la forma (Bernardo y Sordo, 1987)

$$\chi_{n,l,m}^{STO}(\tau_s, r, \theta, \varphi) = \sum_{i=1}^k c_i g(\tau_{g_i}, n, l, m)$$

3.5.1

Donde c_i son los coeficientes del desarrollo, τ_s y τ_g son los exponentes y n, l, m los números cuánticos.

En la actualidad hay muchos paquetes de programas que realizan cálculos moleculares basados en gaussianas (Gaussian) Uno de estos, denominado Micromol, ha sido desarrollado en el departamento de Química Teórica de la Universidad de Cambridge en 1988 por S.M. Colwell y colaboradores. Dicho programa realiza cálculos SCF-HF-Roothaan utilizando bases *standard* de STO desarrolladas en GTO.

El citado programa, ha sido modificado por nosotros para que acepte las funciones de base seleccionadas y devuelva, en una forma adecuada para nuestros fines, los valores de las integrales mono y bielectrónicas entre los orbitales de base elegidos.

Estas integrales entre los orbitales de base, son luego leídas y seleccionadas por nuestros programas

Los orbitales moleculares RHF que este programa genera, convenientemente modificados, van a servir igualmente para la inicialización de nuestros procedimientos, y la energía RHF que se obtiene nos da el nivel HF-Roothaan de referencia para nuestros cálculos con la misma base. La mejora en la energía que con nuestro procedimiento se obtiene, nos da una primera idea de la correlación introducida.

Igualmente se ha modificado el Micromol de forma que pueda ser utilizado como subrutina en un programa de optimización de exponentes de gaussianas, con el objeto de adaptar las bases *standards* a nuestros sistemas concretos.

El mencionado programa de optimización, ya había sido utilizado por nosotros en funciones tipo ECKART (Doreste Suarez *et al.*, 1984), y se basa en un procedimiento de rejilla planteada sobre el hipercubo de lado 1 al que se normalizan los intervalos de búsqueda de los mejores exponentes. En este hipercubo se alterna la búsqueda entre las formas de estrella y de cuadrado, obteniéndose el mejor valor y planteándose una nueva rejilla de espacio reducido en torno a él.

Por otra parte, todos los sumandos de la expresión (3.5.1) tienen los mismos valores de n , l , m para cada STO y, sóloamente es necesario la determinación de los exponentes τ_{gi} para $\tau_s=1$, ya que siempre es posible encontrar un conjunto γ_{gi} que sea independiente de la carga del orbital de Slater en el que

$$\tau_{gi} = \tau_s \gamma_{gi}$$

De esta forma, la razón entre las distintas γ_{gi} se mantiene constante en todo el proceso, y sólo es necesario optimizar un único exponente por cada STO.

3.5.2 CÁLCULO DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ

El procedimiento autoconsistente se basa en la resolución del sistema de ecuaciones [2.9.7], cuyos coeficientes y términos independientes son expresiones que incluyen elementos de matriz del operador hamiltoniano entre determinantes de Slater.

La dimensión de este sistema de ecuaciones es

$$n_{\alpha}(m - n_{\alpha}) + n_{\beta}(m - n_{\beta})$$

3.5.2

donde m es el número de orbitales de base, n_{α} es el número de orbitales moleculares de spin alfa, y n_{β} el de spin beta.

Para sistemas de capas completas ($n_{\alpha}=n_{\beta}=n/2$) el número de ecuaciones es de $n(m - n/2)$ que, como puede verse, aumenta considerablemente con el de funciones de base.

También aumenta, y en mayor grado, el número de evaluaciones de función que, para este último caso, es

$$n^2(m - n/2)^2 + m(n - n/2) + 1$$

3.5.3

La no conmutación entre el operador antisimetrizador y el operador Omega

$$[A\Omega] \neq 0$$

3.5.4

implica que la propiedad de idempotencia de estos operadores, no puede ser utilizada para simplificar el cálculo de los elementos de matriz. No obstante, se puede deducir la siguiente expresión

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle A\Omega\Phi | H | A\Omega\Phi \rangle = \langle A\Omega\Phi | H | \Omega\Phi \rangle$$

3.5.5

que reduce de forma apreciable el número de integrales.

Como durante el proceso iterativo el número de evaluaciones de función es muy elevado, se ha optado por desarrollar, simbólicamente, el cálculo de los elementos de matriz [3.5.5], y realizar a este nivel, y antes de entrar en el método autoconsistente, la integración con respecto al spin. De esta forma, se logra reducir el número de integrales a realizar durante el procedimiento autoconsistente, disminuyéndose así el tiempo de ejecución.

Para ello, en primer lugar, se genera un conjunto de índices, a modo de permutaciones de los n electrones, que simbolizan a los productos de Hartree que prevalecen en la expresión [2.1.9] después de integrar por spin. El número de términos de este conjunto es $n!$ para el caso de la función Omega, de $2(n/2)! * (n/2)!$ para la HPHF y $(n/2)!$ para la RHF.

A continuación, el problema que se plantea es el cálculo de integrales (en un número igual al de términos del conjunto de índices) del tipo

$$\langle \varphi_{b1} \varphi_{b2} \dots \varphi_{bn} | \hat{O} | \varphi_{a1} \varphi_{a2} \dots \varphi_{an} \rangle N(b)$$

3.5.6

donde \hat{O} es cualquier operador, el índice "a" simboliza la diagonal principal del determinante de Slater antes de proyectar, el índice "b" se refiere a los distintos elementos del conjunto de permutaciones que prevalecen después de la integración con respecto al spin, y por $N(b)$ simbolizamos el peso relativo de cada una de estas permutaciones, que no es más que el factor común de los elementos de matriz equivalentes.

Para la energía del sistema queda entonces la siguiente expresión

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{b=1}^{NPER} N(b) \langle \varphi_{b1} \varphi_{b2} \dots \varphi_{bn} | H | \varphi_{a1} \varphi_{a2} \dots \varphi_{an} \rangle.$$

3.5.7

siendo H es el operador hamiltoniano del sistema que se puede poner como

$$H = \sum_i \left(T_i + V_i + \sum_{j \neq i} V_{ij} \right)$$

3.5.8

donde T_i , V_i , y V_{ij} son los operadores cinéticos, potenciales y de repulsión interelectrónica respectivamente.

Sustituyendo [3.5.8] en [3.5.7] nos quedan los siguientes tipos de integrales

$$\begin{aligned} S_i &= \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \\ C_i &= \langle \varphi_{ai} | T_i | \varphi_{bi} \rangle \\ P_i &= \langle \varphi_{ai} | V_i | \varphi_{bi} \rangle \zeta \\ R_{ij} &= \langle \varphi_{ai} \varphi_{aj} | V_{ij} | \varphi_{bi} \varphi_{bj} \rangle \end{aligned}$$

3.5.9

y para cada una de las permutaciones "b" obtenemos

$$\begin{aligned} Solap_b &= \prod_j S_j \\ Cinet_b &= \sum_i \frac{C_i Solap_b}{S_i} \\ Poten_b &= \sum_i \frac{P_i Solap_b}{S_i} \\ Rpuls_b &= \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{R_{ij} Solap_b}{S_i S_j} \end{aligned}$$

El recubrimiento total queda

$$Rcub = \sum_{b=1}^{NPER} Solap_b N(b)$$

Oteniéndose finalmente la energía electrónica total de la expresión

$$Ener = \sum_{b=1}^{NPER} \frac{Cinet + Poten + Rpuls}{Rcub} N(b).$$

3.5.12

Para el cálculo de los coeficientes del sistema de ecuaciones, se procede de forma similar; sólo que ahora dentro de las permutaciones "b" aparecen incluidos uno o dos orbitales moleculares del espacio virtual.

Tanto la energía, como los coeficientes del sistema de ecuaciones son calculados en un subprograma FORTRAN, el cual, dependiendo que su inicialización se haga con la configuración fundamental o una excitada, devolverá el valor de la energía o el de uno de los coeficientes de [2.9.7]

Cada una de las integrales, tanto monoelectrónicas como bielectrónicas, se calculan, a partir de las correspondientes entre orbitales de base, en las adecuadas subrutinas FORTRAN. En cada ciclo, todas las integrales mono y bielectrónicas entre orbitales moleculares son calculadas y guardadas en memoria para su posterior utilización.

Para que haya correcciones en el proceso autoconsistente, es necesario que los orbitales del espacio virtual pertenezcan al complemento ortogonal del espacio real. La ortogonalización se realiza por el método de Schmidt

3.5.3 PROCEDIMIENTO AUTOCONSISTENTE

Para determinar la función Omega, se optimizan variacionalmente los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares en función de los de base, mediante el procedimiento descrito en (2.9.1).

En éste, los orbitales de partida del espacio real son corregidos con los virtuales según las expresiones

$$\varphi^p = \varphi_o^p + \sum_{t=\frac{p}{2}+1}^m a_{pt} \varphi^t$$

$$\varphi^{p'} = \varphi_o^{p'} + \sum_{t=\frac{p'}{2}+1}^m a'_{pt} \varphi^{t'}$$

Las correcciones a_{pt} y a'_{pt} se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones no lineal [2.9.7] de forma aproximada, despreciando los términos no lineales. Esto obliga a utilizar una función de partida próxima a la solución autoconsistente, de lo contrario el

procedimiento no converge.

Se ha comprobado (Smeyers *et al.*, 1986-1988) que el modelo Omega es capaz de abrir todas las capas, y que la apertura de una determinada capa se mantiene con cierta independencia de las otras. Para facilitar la elección de los orbitales de partida, se ha desarrollado un método simple de variación de coeficientes. En éste, los coeficientes son incrementados (positiva o negativamente) en ciertas cantidades a partir de sus valores iniciales, por lo general los de la solución RHF. Este procedimiento aplicado sucesivamente a las distintas capas logra abrirlas con la consiguiente mejora en la energía.

Cuando se obtenga un valor de la energía más bajo que el límite HF y que se estime próximo a la solución Omega, los coeficientes resultantes pueden considerarse adecuados para la inicialización del método autoconsistente.

La resolución del sistema de ecuaciones lineales, realizada en la subrutina EQLIN, devuelve las correcciones a_{pt} y a'_{pt} . La nueva función de onda, es utilizada ahora, como función de partida y el procedimiento continúa hasta la autoconsistencia, es decir, hasta que las correcciones sean menores que cierta cantidad que se elige muy pequeña.

Una vez inicializado, con coeficientes de partida adecuados, el procedimiento descrito es muy convergente, obteniéndose la solución autoconsistente en pocos ciclos. No obstante, debido a que en cada ciclo se realiza un gran número de evaluaciones de la función de onda total, el tiempo de ejecución es elevado.

Alcanzada la autoconsistencia, el programa devuelve los orbitales moleculares, sus recubrimientos, así como el valor de la energía. Además, el valor de las correcciones finales nos proporciona un test de autoconsistencia.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 FUNCIONES DE BASE Y ORBITALES DE PARTIDA

El procedimiento descrito en el capítulo 3 se ha aplicado para la determinación de la función de onda y el valor de la energía del sistema molecular BeH_2 en su estado fundamental en función de la separación nuclear a lo largo de del eje C_∞ .

A diferencia con otros métodos como el de enlace de valencia generalizado (GVB), en nuestros cálculos no se ha impuesto la restricción de ortogonalidad fuerte.

El conjunto de funciones de base empleado para desarrollar los orbitales moleculares se muestra en la Tabla 1. Este conjunto es relativamente corto, ya que nuestro interés se centra más en el análisis del comportamiento del modelo Omega, que en la obtención de resultados numéricos.

Dicho conjunto se eligió con el fin de favorecer el desdoblamiento de pares de orbitales. De esta manera se utilizó un conjunto de base doble Z centrado sobre el átomo de berilio y una base simple Z sobre cada átomo de

átomo de berilio y una única base Z sobre cada átomo de hidrógeno. A cada conjunto de base atómica se le añade un conjunto de orbitales de polarización p .

Estas funciones de base, como se vio en el capítulo 3 son CGTO cuyos exponentes y coeficientes han sido optimizados por nosotros a nivel RHF a la distancia de equilibrio de la molécula que resultó ser 2.52 ua.

En un primer paso los orbitales de partida fueron elegidos de tal manera que los spinorbitales alfa se asociaron con los orbitales de valencia sobre el core del berilio, mientras que los spinorbitales beta se asocian con los orbitales centrados principalmente sobre los núcleos de hidrógeno. Esta configuración se corresponde con una de las estructuras VB resonantes vistas en [2.12.3] y la denominamos **estructura 1**, la cual es mostrada como (I) en la Figura 1.

Otra posibilidad es asociar tanto las funciones de spin α como las de spin β alternativamente con un orbital de valencia del berilio y un orbital de valencia del hidrógeno. Esta segunda la hemos llamado **estructura 2** y se corresponde con la segunda estructura VB resonante vista en [2.12.3]. Es la señalada como (II) en la Figura 1

De acuerdo con [2.9.4] existen otras tres estructuras covalentes en un sistema de seis electrones, que involucran electrones del core, que no consideramos al no tener interés en nuestro estudio.

Por último la función de spin α ha sido asociada alternativamente a uno de los orbitales de valencia del átomo de Berilio y a los orbitales de uno de los átomos de hidrógeno, mientras que las funciones de spin β se asocian a orbitales de base centrados fundamentalmente sobre el otro átomo de hidrógeno. Esta configuración define una nueva estructura de enlace de valencia (VB) , **estructura iónica**, y se corresponde con la señalada como (III) en la Figura 1. Como se ve en esa misma figura (ilustración IV) son posibles dos estructuras iónicas dependiendo del átomo de hidrogeno que se asocie con la función de spin β .

Con el fin de obtener unos buenos coeficientes de partida, se repitieron los cálculos del estado fundamental del átomo de berilio realizados anteriormente con el modelo Omega por Smeyers y Martín González (1986), pero ahora con la nueva base.

Las Tablas 2 y 3 muestran los resultados obtenidos. Como puede verse se encuentran dos soluciones, una que coincide sustancialmente con la encontrada en los

cálculos anteriormente citados y otra, de energía más baja, que corresponde a un átomo de berilio de simetría rota. Estas dos soluciones convenientemente modificadas serán las utilizadas como funciones de partida para la determinación de los orbitales Omega del sistema molecular BeH_2 .

4.2 ORBITALES MOLECULARES OMEGA Y ENERGÍA PARA EL ESTADO FUNDAMENTAL DEL DIHIDRURO DE BERILIO

Con el fin de determinar los orbitales moleculares del BeH_2 y el valor correspondiente de la energía en el equilibrio, se realizaron cálculos en torno a la distancia de equilibrio predicha por el modelo RHF dentro de la conformación lineal, así como fuera de ésta, encontrándose que la estructura 1 en conformación lineal corresponde a un mínimo de la energía a la distancia de 2.56 ua.

A continuación, se calcula la energía para la conformación lineal en función de la distancia de separación internuclear. Los resultados obtenidos, en cada caso, se muestran en la Tabla 4 para las dos estructuras covalentes y para la estructura iónica en las diferentes geometrías: en el equilibrio y a 12 u.a. para la disociación de un solo hidrógeno (disociación asimétrica) y de los dos hidrógenos (simétrica).

En esa misma tabla se muestran y comparan algunos valores para la energía obtenidos con otros modelos (VB, RHF, UHF, HPHF y CI). Se observa, que el modelo Omega proporciona mejores resultados que cualquier otro modelo monoconfiguracional, utilizando la misma base. Igualmente

se obtiene mejor resultado que en un cálculo CI realizado con una base mínima que incluye un orbital p de polarización. (Mc Lagan y Schnuelle, 1971)

En el equilibrio la estructura covalente 1 da la energía más baja mientras que la estructura iónica da un valor ligeramente menor que la estructura covalente 2.

En la figura 2 se representa, en función de la distancia internuclear, el valor de la energía Omega obtenido en la disociación simétrica para la estructura covalente 1. También se representa el que se obtiene con el modelo RHF. Se observa que la función Omega con dicha estructura describe correctamente la disociación molecular en fragmentos neutros, en contraste con el modelo RHF que predice, incorrectamente, la disociación en iones.

La Figura 3 muestra los valores de la energía obtenidos para la doble disociación molecular simétrica, también para las estructuras 1 y 2, frente a la separación nuclear. Ambas estructuras describen adecuadamente la doble disociación molecular.

También se observa que las curvas de energía potencial de esas dos estructuras se cortan. De esta manera encontramos que la estructura 1 es más estable a

cortas distancias mientras que la estructura 2 parece serlo a distancias grandes.

Para establecer las estructuras, así como para estudiar la localización de los orbitales moleculares Omega, en la Tabla 5 se dan los coeficientes de los orbitales moleculares obtenidos para las soluciones más bajas; ésto es, usando la estructura 1 en el equilibrio y a 12 u.a. para la disociación de un solo hidrógeno y la estructura 2 para la disociación de los dos hidrógenos (disociación simétrica). Igualmente en la Tabla 6 se dan estos coeficientes para las soluciones de energía más alta; es decir, en el equilibrio la iónica y la estructura covalente 2 y a 12 u.a. para la doble disociación la estructura covalente 1.

Tanto en la estructura 1 como en la 2, los orbitales interiores σ_1 y σ'_1 centrados sobre el núcleo de berilio, aparecen desdoblados. Este hecho indica que las dos estructuras introducen efectos de correlación electrónica *In-Out* en la función de onda.

A distancia de equilibrio, los orbitales de valencia de la estructura 1, están muy desdoblados. Como puede verse, los orbitales σ_2 y σ_3 se localizan claramente sobre el átomo de berilio, los orbitales σ_2' y σ_3' lo hacen casi exclusivamente sobre el núcleo de hidrógeno,

introduciendo efectos de correlación electrónica alternante en la función de onda.

Asimismo se observa como los orbitales σ_2 y σ_3 sobre el átomo de berilio muestran hibridación sp y parecen idénticos salvo sus orientaciones que están en direcciones opuestas.

A largas distancias, para la estructura 1 en el caso de disociación asimétrica, los orbitales de valencia son bastante parecidos a los de equilibrio.

Sin embargo, para la disociación simétrica a gran distancia, los orbitales σ_2' y σ_3 se intercambian, pasando la función de onda a pertenecer a la estructura 2. Los orbitales de valencia pasan a ser esencialmente atómicos, es decir, centrados en sus átomos respectivos sin polarización.

En el caso de la estructura 2, en el equilibrio, los orbitales de valencia también se desdoblan, sin embargo, en este caso, los orbitales σ_2 y σ_2 , localizados sobre el berilio, lo están en menor grado que en la estructura 1

Para la disociación simétrica a 12 ua, los orbitales de valencia de la estructura 1 también se localizan sobre sus respectivos átomos pero de manera más difusa.

El recubrimiento entre los orbitales Omega en la configuración de equilibrio (estructura 1) se muestra en la Tabla 7, en la que se puede observar que estos no son ortogonales entre si, en contraste con lo que sucede en otros modelos monoconfiguracionales, siendo, además, los recubrimientos entre orbitales de un mismo par, considerablemente menores que la unidad, con lo cual el desdoblamiento es relativamente alto. Así mismo, puede verse como el recubrimiento entre los dos orbitales de valencia del berilio, tienen valores parecidos al que hay entre los de los dos átomos de hidrógeno.

En la Figura 4 se representa la amplitud de los orbitales Omega en el equilibrio para la estructura 1 a lo largo del eje molecular. La Figura 5 es una representación bidimensional de ésta, que ilustra claramente la localización de los orbitales moleculares de valencia. Los orbitales σ_2 y σ_3 aparecen localizados sobre el enlace a causa de la hibridación sp.

Esta última figura nos muestra como los cuatro orbitales de valencia se localizan simétricamente respecto al plano σ_h de la molécula, de modo que la molécula posea la simetría $D_{\infty h}$.

En la Figura 6, a efectos de comparación, hemos representado de forma análoga a la figura anterior los orbitales RHF canónicos localizados. Los orbitales localizados, de valencia, doblemente ocupados, pueden ser obtenidos como una superposición de los Omega simplemente ocupados, primados y no primados. No obstante, la localización de los orbitales RHF es completamente arbitraria, puesto que estos son obtenidos salvo una transformación unitaria.

TABLA 1: Funciones de base CGTO utilizadas

| | exponentes | coeficientes |
|------------------|------------|--------------|
| Berilio | | |
| | 1S 6 | |
| 1 | 4232.666 | 0.000839 |
| 2 | 620.6746 | 0.006735 |
| 3 | 137.3575 | 0.035726 |
| 4 | 38.0823 | 0.138635 |
| 5 | 12.21992 | 0.385399 |
| 6 | 4.27698 | 0.547688 |
| | 1S' 6 | |
| 1 | 1283.191 | 0.000839 |
| 2 | 188.1661 | 0.006735 |
| 3 | 41.64184 | 0.035726 |
| 4 | 11.54518 | 0.138635 |
| 5 | 3.70464 | 0.385399 |
| 6 | 1.29662 | 0.547688 |
| | 2S 4 | |
| 1 | 6.10353 | -0.027265 |
| 2 | 1.42471 | -0.142483 |
| 3 | .4231198 | 0.259704 |
| 4 | .1349336 | 0.852547 |
| | 2S' 4 | |
| 1 | 2.26168 | -0.027265 |
| 2 | .5279295 | -0.142483 |
| 3 | .156788 | 0.259704 |
| 4 | 0.0500 | 0.852547 |
| | 2P 4 | |
| 1 | 9.45057 | .016378 |
| 2 | 2.03096 | .091553 |
| 3 | .5778793 | .341469 |
| 4 | .1967578 | .685428 |
| Hidrógeno | | |
| | 1S 4 | |
| 1 | 13.48095 | 0.01906 |
| 2 | 2.0323 | 0.13424 |
| 3 | .4570475 | 0.47449 |
| 4 | .1236578 | 0.50907 |
| | 2P 1 | |
| 1 | 0.5 | 1. |

TABLA 2.1: Orbitales atómicos en función de los de base para el Be
(Sol. 1, Energía=-14.58826483)

| | 1S | 1S' | 2S | 2S' |
|-------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| σ_1 | .6635485 | .3712295 | .0045837 | -.0273710 |
| σ_1' | .0355201 | .9595072 | .0260352 | .0118070 |
| σ_2 | -.0185038 | -.0170532 | .0854691 | .9301880 |
| σ_2' | .0093468 | -.0179041 | .9551419 | .0585406 |

TABLA 2.2 : Orbitales atómicos en función de los de base para el Be
(Sol. 2, Energía=-14.59725738)

| | 1S | 1S' | 2S | 2S' | 2Px |
|-------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| σ_1 | .6607163 | .3718500 | .0141872 | -.0162434 | .0013145 |
| σ_1' | .0386754 | .9652252 | .0075845 | -.0079183 | -.0013446 |
| σ_2 | -.0010194 | -.0150081 | .5314718 | .4441403 | .3575247 |
| σ_2' | .0275386 | .0403686 | .5254067 | .4348227 | -.3519224 |

TABLA 3 : Recubrimiento entre orbitales atómicos para el Be

| | $\langle \sigma_1 \sigma_1' \rangle$ | $\langle \sigma_1 \sigma_2 \rangle$ | $\langle \sigma_1 \sigma_2' \rangle$ | $\langle \sigma_1' \sigma_2 \rangle$ | $\langle \sigma_1' \sigma_2' \rangle$ | $\langle \sigma_2 \sigma_2' \rangle$ |
|--------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Sol. 1 | .94094 | .01841 | .14726 | .13476 | .31646 | .87115 |
| Sol. 2 | .94796 | .10725 | .18480 | .19415 | .27242 | .73365 |

TABLA 4: Energías, en u.a. para diferentes modelos y distintas geometrías del BeH_2
(distancia R en u.a.)

| Modelo | equilibrio | | a grandes distancias | | comentarios | Ref. |
|----------------|------------|------|----------------------|------|----------------------|------|
| | Energía | R | Energía | R | | |
| VB | -15.7377- | 2.54 | - | - | base mínima | [1] |
| RHF | -15.76714 | 2.52 | -15.27750 | 12.0 | simétrica | aquí |
| UHF | -15.76714 | 2.52 | -15.57019 | 12.0 | simétrica | aquí |
| HPHF | -15.77794 | 2.52 | -15.63264 | 12.0 | capa externa abierta | aquí |
| HPHF | -15.78085 | 2.52 | -15.44661 | 12.0 | capa interna abierta | aquí |
| CI | -15.7723 | 2.54 | -15.5441 | 8.0 | 28 configuraciones | [2] |
| Ω st.2 | -15.78597 | 2.56 | -15.59581 | 12.0 | simétrica | aquí |
| Ω st.2 | -15.78597 | 2.56 | - | 12.0 | asimétrica | aquí |
| Ω ionic | -15.79160 | 2.56 | -15.64666 | 12.0 | aaimétrica | aquí |
| Ω st.1 | -15.80260 | 2.56 | -15.58687 | 12.0 | asimétrica | aquí |
| Ω st.1 | -15.80260 | 2.56 | -15.65620 | 12.0 | aasimétrica | aquí |
| CI | -15.8097- | 2.54 | - | - | 60 configuracions | [2] |
| CI | -15.85034 | 2.54 | - | - | 153 configuraciones | [2] |

[1] McLagan R. Schnuelle (1971)

[2] Hosteny R.P. y Hagstrom J. (1973)

TABLA 5 : Orbitales moleculares Omega para las soluciones de energía mas bajas del Be H₂
(Distancia interatómica en u.a.)

| en el equilibrio R 1 = R 2 = 2.56 (estructura 1) | | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1s Be | .657943 | .037720 | .015718 | .020831 | -.015717 | .020832 |
| 1s' Be | .372691 | .964351 | -.012310 | -.015041 | .012310 | -.015041 |
| 2s Be | .022181 | .009726 | .493934 | -.022485 | -.493930 | -.022476 |
| 2s' Be | -.010844 | -.005417 | .089311 | -.014990 | -.089307 | -.014986 |
| 2p Be | .000036 | .000135 | .420636 | .016354 | .420652 | -.016341 |
| 1s H1 | -.000233 | -.000483 | .013191 | .012268 | -.319755 | 1.010680 |
| 2p H1 | .00580 | .002618 | .024757 | .000863 | -.090134 | -.019604 |
| 1s H2 | -.000197 | -.000020 | .319768 | 1.010683 | -.013211 | .012256 |
| 2p H2 | -.000584 | -.002633 | -.090124 | .019594 | .024760 | -.000860 |
| disociación asimétrica R 1 2.56 y R 2 = 12.0 (estructura 1) | | | | | | |
| 1s Be | .658373 | .036800 | .005198 | -.000560 | -.015007 | .017217 |
| 1s' Be | .372268 | .964747 | .007849 | -.000033 | .016409 | -.019631 |
| 2s Be | .022417 | .011385 | .492067 | -.005010 | -.519887 | -.000393 |
| 2s' Be | -.011552 | -.005843 | .471522 | .000624 | -.074042 | .035412 |
| 2p Be | -.000005 | .005242 | .468337 | .002945 | .386660 | .005003 |
| 1s H1 | .000070 | .001525 | -.218843 | -.010361 | -.330532 | .983858 |
| 2p H1 | .000642 | .003430 | .015343 | -.000591 | -.104282 | -.032616 |
| 1s H2 | .001798 | -.002227 | .000442 | .999889 | -.003784 | -.005437 |
| 2p H2 | -.000008 | -.000001 | -.000032 | -.000218 | .000009 | .000004 |
| disociación simétrica R 1 = R 2 = 12.0 (estructura2) | | | | | | |
| 1s Be | .661277 | .037228 | .010298 | .001681 | -.000130 | -.000026 |
| 1s' Be | .370865 | .966568 | .007036 | -.010342 | -.000002 | .000228 |
| 2s Be | .015991 | .007159 | .530461 | .530364 | -.000023 | -.001192 |
| 2s' Be | -.015392 | -.007558 | .439722 | .444170 | .002251 | .001181 |
| 2p Be | .001568 | -.001695 | .363687 | -.365224 | -.00002 | .000054 |
| 1s H1 | .000065 | -.000036 | -.000041 | .000712 | .999992 | -.000001 |
| 2p H1 | .000007 | .000000 | .000070 | .000084 | -.000009 | .000000 |
| 1s H2 | .000006 | .000020 | .000688 | -.000010 | -.000001 | .999997 |
| 2p H2 | -.000007 | .000000 | -.000085 | -.000069 | .000000 | .000010 |

TABLA 6: Orbitales moleculares Omega para las soluciones de mayor energía del Be H₂
(Distancia interatómica en u.a.)

| en el equilibrio R 1 = R 2 = 2.56 (estructura iónica) | | | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1s Be | .658068 | .038050 | .018504 | .028464 | .011081 | .020247 |
| 1s' Be | .373793 | .967935 | -.015846 | .006904 | -.029008 | -.017105 |
| 2s Be | .019289 | .003718 | .518553 | .204081 | .176636 | -.020028 |
| 2s' Be | -.011213 | -.006901 | .084047 | .053664 | .026721 | -.014032 |
| 2p Be | .001815 | .007892 | .361119 | -.259019 | -.285100 | .013218 |
| 1s H1 | -.006166 | -.022410 | .137934 | .691445 | .718221 | .029692 |
| 2p H1 | .000178 | .001337 | .031235 | .039938 | .040520 | .002034 |
| 1s H2 | -.001690 | .002695 | .305974 | .037062 | -.005481 | 1.009447 |
| 2p H2 | -.000349 | -.002412 | -.087280 | -.006500 | -.002245 | .017537 |
| en el equilibrio R 1 = R 2 = 2.56 (estructura 2) | | | | | | |
| 1s Be | .653069 | .040884 | .051984 | .035312 | .004743 | .018004 |
| 1s' Be | .375349 | .970176 | .053324 | .017776 | -.052404 | -.026427 |
| 2s Be | .025204 | -.003600 | .339441 | .337973 | .060492 | .089885 |
| 2s' Be | -.009045 | -.009046 | .098312 | .086455 | -.046214 | -.038557 |
| 2p Be | .009931 | .002780 | .295437 | -.297737 | -.193939 | .169900 |
| 1s H1 | -.009066 | -.025346 | .108995 | .5086653 | .885026 | .056028 |
| 2p H1 | .000450 | .000795 | .018672 | .048367 | .032014 | .008524 |
| 1s H2 | .021345 | -.016703 | .502087 | .162209 | .042654 | .876175 |
| 2p H2 | -.001626 | -.001175 | -.046583 | -.020647 | -.005226 | -.033970 |
| disociación simétrica R 1 = R 2 = 12.0 (estructura 1) | | | | | | |
| 1s Be | .661306 | .038086 | .010674 | .000706 | .010361 | .000744 |
| 1s' Be | .371217 | .962959 | .010070 | -.000544 | .009976 | -.000460 |
| 2s Be | .014324 | .014131 | .542630 | .107838 | .542708 | .107524 |
| 2s' Be | -.016348 | -.001487 | .494116 | .100608 | .494086 | .100375 |
| 2p Be | -.000109 | .000094 | .006101 | -.003478 | -.005920 | .003491 |
| 1s H1 | -.000002 | .000052 | -.084917 | .000284 | -.041479 | .97944 |
| 2p H1 | .000013 | -.000005 | .000076 | .000020 | .000097 | .000018 |
| 1s H2 | -.000035 | .000048 | -.041256 | .979641 | -.084585 | .000300 |
| 2s H2 | .000001 | -.000008 | -.000104 | -.000016 | -.000075 | -.000023 |

TABLA 7: Recubrimientos entre los orbitales Omega en el equilibrio del BeH₂ (estructura 1)

| | σ_1 | σ_1' | σ_2 | σ_2' | σ_3 | σ_3' |
|--------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| σ_1 | 1.00000 | .94889 | .14173 | .07582 | -.14166 | .07575 |
| σ_1' | .94889 | 1.00000 | .21723 | .10342 | -.21681 | .10286 |
| σ_2 | .14173 | .21723 | 1.00000 | .81913 | -.26505 | .11356 |
| σ_2'' | .07582 | .10342 | .81913 | 1.00000 | -.11356 | .05036 |
| σ_3 | -.14166 | -.21681 | -.26505 | -.11356 | 1.00000 | -.81912 |
| σ_3' | .07575 | .10286 | .11356 | .05036 | -.81912 | 1.00000 |

FIGURA 1. Estructuras VB para el BeH₂

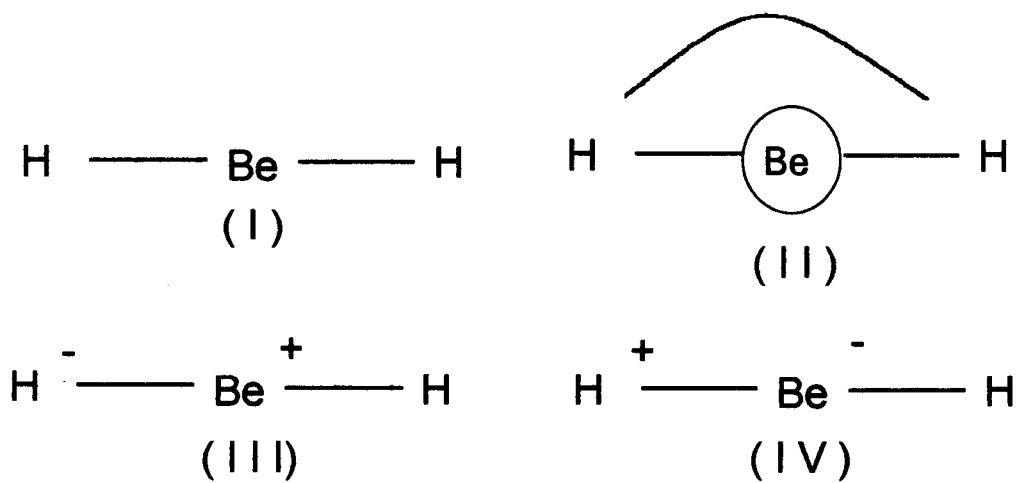


FIGURA 2 : Energía frente a la distancia para la disociación de un solo hidrógeno del BeH_2 , RHF y Omega (estructura 1)

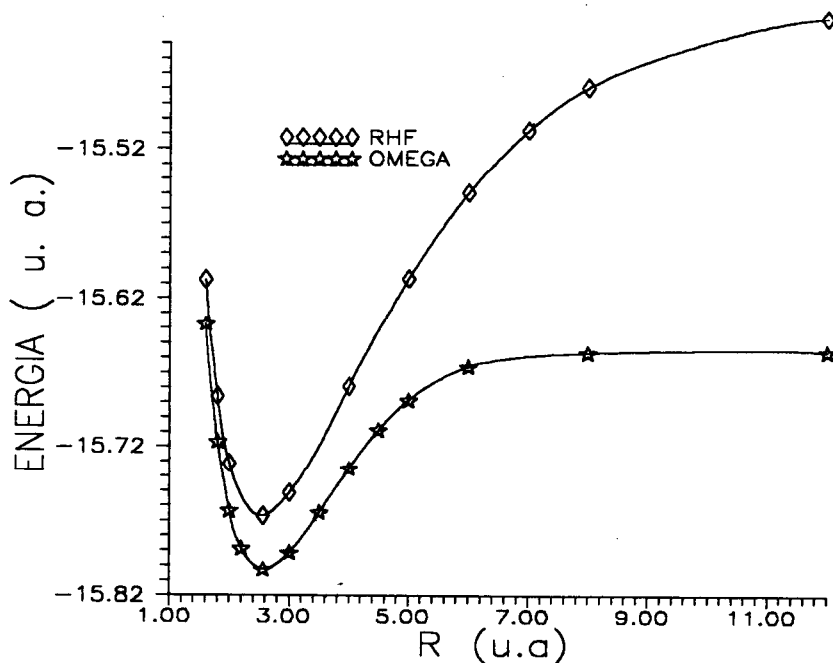


FIGURA 3 : Energía frente a la distancia para la disociación simétrica del BeH_2

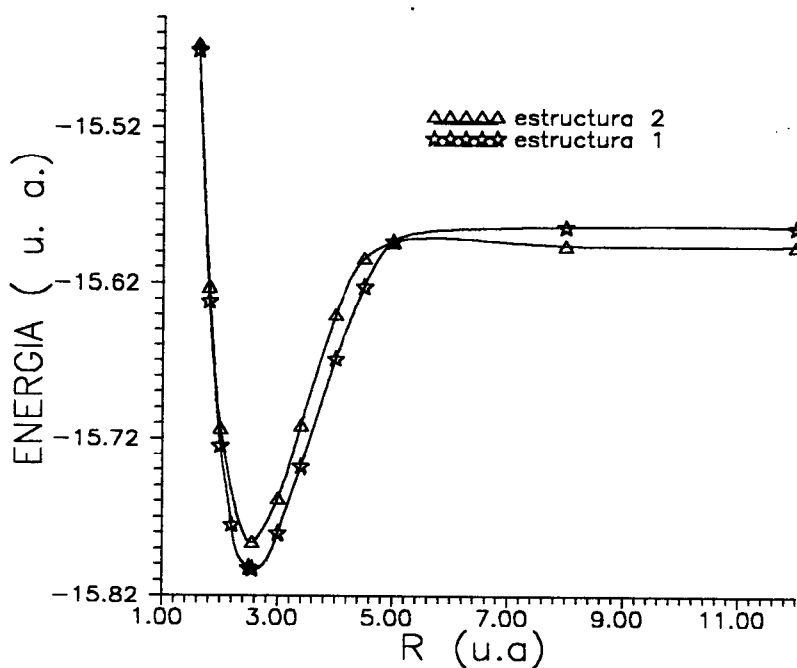


FIGURA 4: Amplitud relativa de los orbitales moleculares Omega a lo largo del eje de la molécula en el equilibrio (estructura 1)

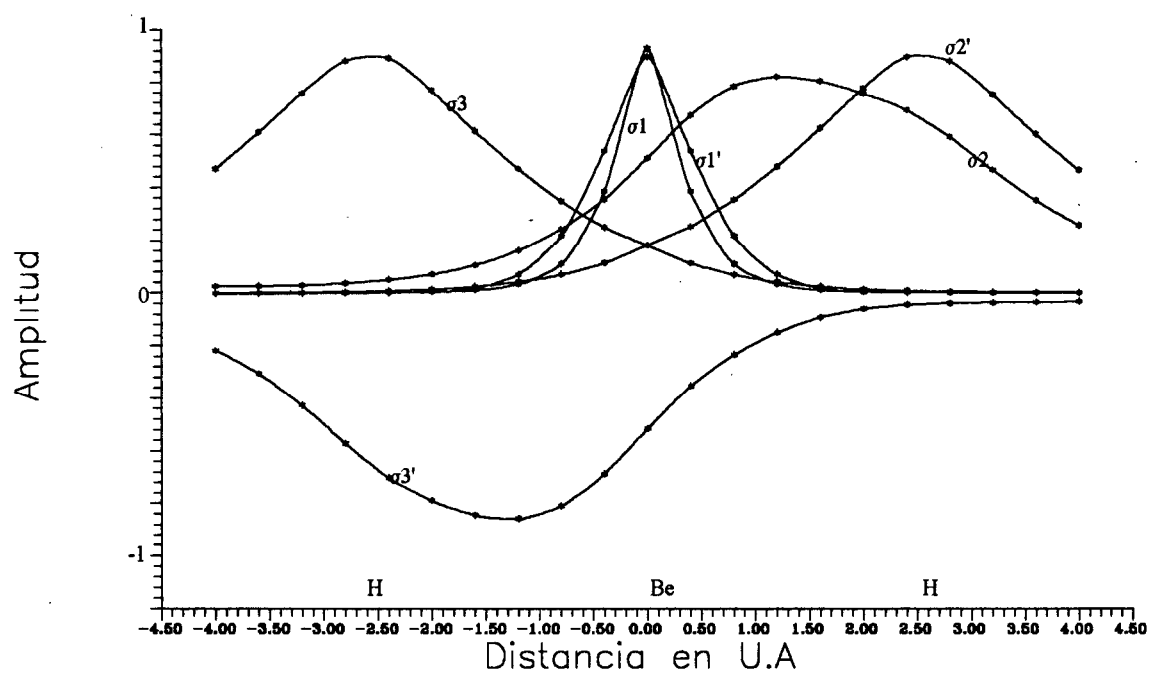


FIGURA 5: Orbitales moleculares Omega del BeH_2 (estructura 1 $R_1=R_2=2.56$ u.a.)

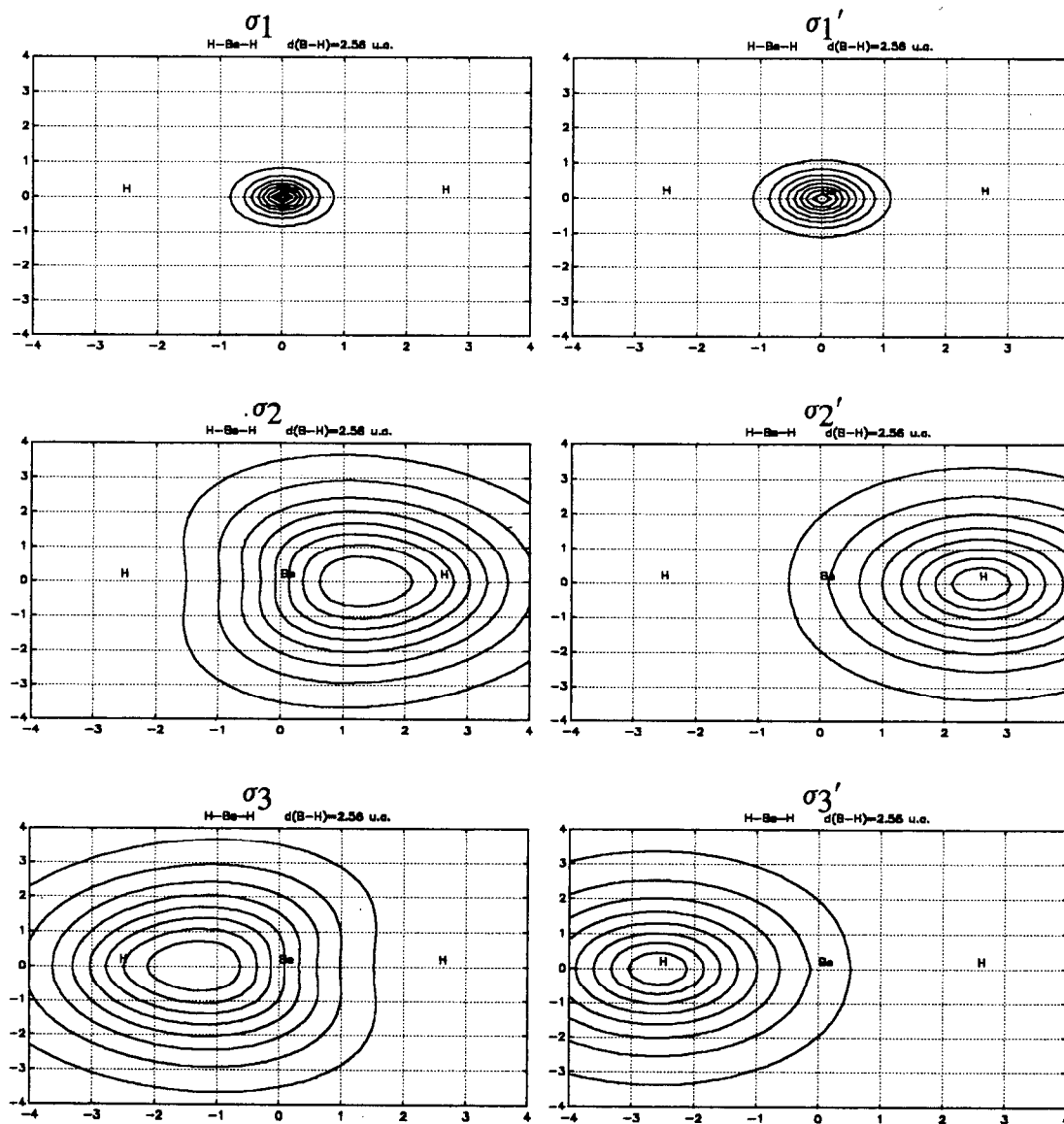
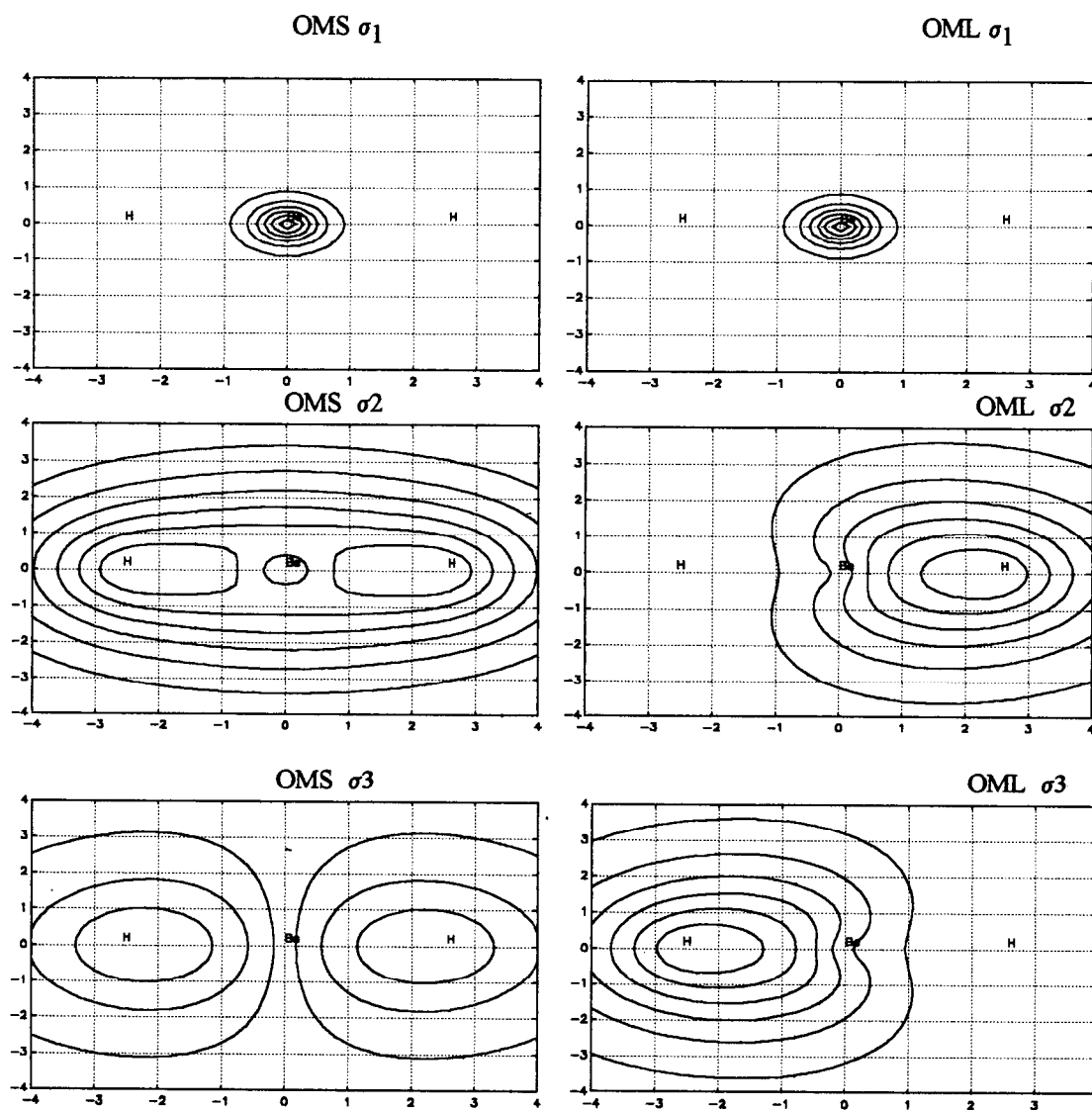


FIGURA 6: Orbitales moleculares RHF para el dihidruro de Berilio en el equilibrio ($R_1=R_2=2.52$ u.a.)



OMS Orbital molecular de simetría (canónico)
 OML Orbital molecular localizado

4.3 ORBITALES NATURALES. EQUIVALENCIA CONFIGURACIONAL DE LA FUNCIÓN OMEGA PARA EL DIHIDRURO DE BERILIO

Utilizando el procedimiento descrito en el capítulo 3, se realizó el cálculo de la matriz de densidad reducida de primer orden para el dihidruro de berilio para la estructura 1 en el equilibrio. Los resultados se muestran en la Tabla 8. En ella se observa la típica estructura de "cuasi cajas" a la que hacíamos referencia en (3.4). Los pequeños valores no nulos para los elementos de matriz fuera de la estructura de cajas son los que hacen que el modelo omega describa la densidad electrónica mejor que los restantes modelos DODS.

En la Tabla 9 se dan, para el caso anterior, los coeficientes de los orbitales naturales en función de los de base y sus números de ocupación. Se observa que hay tres orbitales naturales ocupados, con números de ocupación cercano a dos, apareciendo éstos como orbitales enlazantes doblemente ocupados a esa distancia. Dichos orbitales se corresponden, aproximadamente, con los orbitales canónicos RHF y al ser alto sus números de ocupación, la configuración $\Psi_1\Psi_1\Psi_2\Psi_2\Psi_3\Psi_3$ va a resultar la de mayor peso.

El orbital Ψ_6 tiene un nodo en el core del átomo de berilio y es el responsable de la introducción de correlación *In-Out*. Los orbitales Ψ_4 y Ψ_5 son orbitales antienlazantes en la capa de valencia de la molécula entre la capa de valencia del berilio y la de los átomos de hidrógeno. El orbital Ψ_4 es el responsable de los efectos de correlación alternante y el Ψ_5 introduce hibridación de forma variacional en el átomo de berilio

A medida que nos alejamos de la situación de equilibrio la anterior estructura de cajas de la matriz densidad, la forma de los orbitales moleculares y sus números de ocupación van modificándose. Para la disociación simétrica y a grandes distancias la estructura 2, como se ha dicho, es la que mejor describe el sistema. En las Tablas 10 y 11 se dan la matriz densidad y los orbitales naturales en función de los de base para esta última estructura, a la distancia de 12 ua.

La matriz densidad tiene ahora una estructura de tres cajas; una de ellas, de dimensiones 4x4, representa al átomo de berilio, y coincide con la calculada para este átomo Tabla 12.

Para esta última conformación, los orbitales Ψ_1 y Ψ_4 son ahora orbitales doblemente ocupados sobre el átomo de

berilio. Estos orbitales se corresponden con los orbitales naturales Ψ_1 y Ψ_2 con mayor número de ocupación obtenidos para este átomo (Tabla 13). Los orbitales Ψ_2 y Ψ_3 son ahora ciertas combinaciones lineales simétrica y antisimétrica respectivamente de los orbitales atómicos centrados sobre cada uno de los átomos de hidrógeno.

En la Tabla 14 se dan las configuraciones más importantes que resultan del cálculo de la interacción de configuraciones equivalentes para los casos anteriores, y en la Tabla 15 se muestran las configuraciones más importantes para el caso atómico.

Se observa en ellas que, para la situación de equilibrio, la función Omega es equivalente a una sola configuración fundamental de capa cerrada, es decir la $\|\Psi_1\Psi_1\Psi_2\Psi_2\Psi_3\Psi_3\|$, más algunas configuraciones biexitadas de poco peso, en especial las que incluyen el orbital Ψ_4 que, como hemos dicho, es a esta distancia un orbital antienlazante entre el core del berilio y los átomos de hidrógeno e introduce correlación alternante. A medida que aumenta la distancia Be-H, lo hace también el número de ocupación de este orbital, posibilitando así la ruptura de la molécula.

En las Figuras 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 se muestran gráficamente las evoluciones de los orbitales naturales

$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4,$ en la disociación, observándose que mientras los orbitales Ψ_1 y Ψ_4 pasan de ser orbitales pertenecientes a la totalidad de la molécula a localizarse sobre el átomo de berilio, los orbitales Ψ_2 y Ψ_3 evolucionan para convertirse exclusivamente en suma y diferencia de orbitales centrados sobre los átomos de hidrógeno.

En la situación de átomos alejados se encuentran dos configuraciones con igual peso:

$$\begin{aligned} & \|\Psi_1\Psi_1\Psi_2\Psi_2\Psi_4\Psi_4\| \\ & \|\Psi_1\Psi_1\Psi_3\Psi_3\Psi_4\Psi_4\| \end{aligned}$$

formadas por estos cuatro últimos orbitales, y algunas configuraciones biexitadas de poco peso, fundamentalmente las que incluyen el orbital Ψ_5 .

TABLA 8: Matriz densidad del BeH_2 ($R_1=R_2=2.56$ u.a., estructura 1)

| | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| .5334834 | .5138575 | -.0594091 | -.0548781 | -.0596136 | -.0550462 |
| .5138575 | .5487092 | -.0609466 | -.0565421 | -.0611499 | -.0567103 |
| -.0594091 | -.0609466 | .6412374 | .5131229 | -.1043490 | -.0955733 |
| -.0548781 | -.0565421 | .5131229 | .6093358 | -.0961097 | -.0865953 |
| -.0596136 | -.0611499 | -.1043490 | -.0961097 | .6422322 | .5133132 |
| -.0550462 | -.0567103 | -.0955733 | -.0865953 | .5133132 | .6089116 |

TABLA 9: Orbitales naturales del BeH_2 ($R_1=R_2=2.56$ u.a., estructura 1)

| | Ψ_1 | Ψ_2 | Ψ_3 | Ψ_4 | Ψ_5 | Ψ_6 |
|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| Nº de OC | 1.990132 | 1.990776 | 1.977037 | .024990 | .015663 | .001403 |
| 1S | .217102 | -.278815 | -.001279 | .005893 | .000139 | 1.954058 |
| 1S' | .371497 | -.589976 | -.002677 | -.023800 | -.000616 | -1.819472 |
| 2S | .245453 | .223427 | .000862 | -1.079434 | -.028181 | .043571 |
| 2S' | .032608 | .044541 | .000179 | -.218127 | -.005687 | -.016446 |
| 2P | .000141 | -.001527 | .358419 | -.017186 | 1.049492 | -.000296 |
| 1S H1 | .338573 | .334040 | -.518184 | .721780 | .973185 | -.006062 |
| 2P H1 | .025026 | .022993 | -.018695 | -.138032 | -.116377 | -.005738 |
| 1S H2 | .338981 | .329617 | .520758 | .753055 | -.934723 | -.007441 |
| 2P H2 | -.025041 | -.022833 | -.018872 | .141715 | -.109036 | .005768 |

TABLA 10: Matriz densidad del BeH_2 ($R_1=R_2=12$ u.a. , estructura 2)

| | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| .5420287 | .5228765 | -.1176370 | -.1176452 | .0001745 | .0004052 |
| .5228765 | .5586472 | -.1205324 | -.1205271 | .0001797 | .0004147 |
| -.1176370 | -.1205324 | .6815944 | .4953963 | -.0008585 | -.0009120 |
| -.1176452 | -.1205271 | .4953963 | .6815981 | -.0009269 | -.0008436 |
| .0001745 | .0001797 | -.0008585 | -.0009269 | 1.0000030 | .0000010 |
| .0004052 | .0004147 | -.0009120 | -.0008436 | .0000010 | 1.0000030 |

TABLA 11: Orbitales naturales del BeH_2 ($R_1=R_2=12$ u.a., estructura 2)

| N° OC | ψ_1 | ψ_2 | ψ_3 | ψ_4 | ψ_5 | ψ_6 |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| | 1.909335 | 1.002817 | 1.110303 | 1.927524 | .048664 | .001357 |
| 1S | .253103 | .005069 | -.156655 | -.232154 | -.001593 | 1.981276 |
| 1S' | .482398 | .009995 | -.302405 | -.462591 | -.002873 | -1.872916 |
| 2S | .319716 | -.003743 | -.023060 | .487070 | .000452 | .079093 |
| 2S' | .252250 | -.003523 | -.001840 | .418390 | .000638 | .022723 |
| 2P | .000014 | .002851 | -.000153 | -.000053 | .998764 | -.001239 |
| 1S H1 | .146398 | -.706463 | .629816 | -.098206 | -.023620 | .000572 |
| 2P H1 | .000455 | .000028 | -.000089 | .000577 | -.002310 | .000551 |
| 1S H2 | .140850 | .707541 | .633240 | -.089098 | .031905 | .028312 |
| 2P H2 | -.000454 | .000035 | .000089 | -.000576 | -.002365 | -.000555 |

TABLA 12: Matriz densidad del átomo de berilio (Solución 2)

| | | | |
|-----------|----------|----------|----------|
| .5386262 | 5219300 | .1083779 | .1178201 |
| .5219300 | 5600412 | .1119741 | .1214006 |
| -.1083779 | .1119741 | 6704331 | 4946876 |
| -.1178201 | .1214006 | 4946876 | 6919155 |

TABLA 13: Orbitales naturales en función de los de base para el átomo de berilio (Solución 2)

| | ψ_1 | ψ_2 | ψ_3 | ψ_4 |
|--------|----------|----------|----------|-----------|
| No Oc. | 1.98455 | 1.96412 | 0.049897 | 0.001432 |
| 1S | .264242 | .241635 | -.045970 | 1.942727 |
| 1S' | .503698 | 481060 | -.091236 | -1.791202 |
| 2S | .319881 | .477884 | .020919 | .017372 |
| 2S' | .250457 | .412858 | .023702 | -.029540 |
| 2P | .001954 | -.002483 | .969361 | .006617 |

TABLA 14: Configuraciones naturales (Omega) más importantes del BeH_2
Disociación simétrica.

| | R=2.56 u.a | R=8 u.a. |
|--------------|--------------|--------------|
| | estructura 1 | estructura 2 |
| Configuració | Peso | Peso |
| n 114433 | 0.102238 | 0.686571 |
| 114422 | 0.141844 | -0.685916 |
| 115533 | 0.064256 | -0.145778 |
| 115522 | 0.089102 | 0.145199 |
| 114433 | 0.105092 | |
| 224433 | 0.102238 | |
| 223355 | 0.066027 | |
| 554422 | 0.014760 | 0.064383 |
| 554433 | | -0.063959 |
| 443322 | | -0.052424 |
| 113322 | -0.969639 | -0.050226 |
| 664422 | | 0.021062 |
| 664433 | | -0.020754 |
| 661122 | 0.014760 | 0.019789 |
| 661133 | 0.035178 | -0.019481 |
| 115544 | -0.005117 | -0.017668 |
| 553322 | | 0.015469 |
| 665522 | | -0.006326 |
| 665533 | | 0.006211 |
| 661144 | | -0.004668 |
| 661155 | | 0.001157 |
| 665544 | | 0.000231 |
| 663322 | 0.015744 | 0.000077 |

TABLA 15: Configuraciones naturales (Omega) mas importantes con sus pesos
para el átomo de berilio (Solución 2)

| | |
|------|-----------|
| 1122 | 0.973102 |
| 1133 | -0.210076 |
| 2233 | -0.086495 |
| 1144 | -0.026211 |
| 2244 | -0.026578 |
| 3344 | 0.008070 |

FIGURA 7.1 : Orbital Natural Ψ_1 para la disociación simétrica del BeH_2 , a varias distancias R

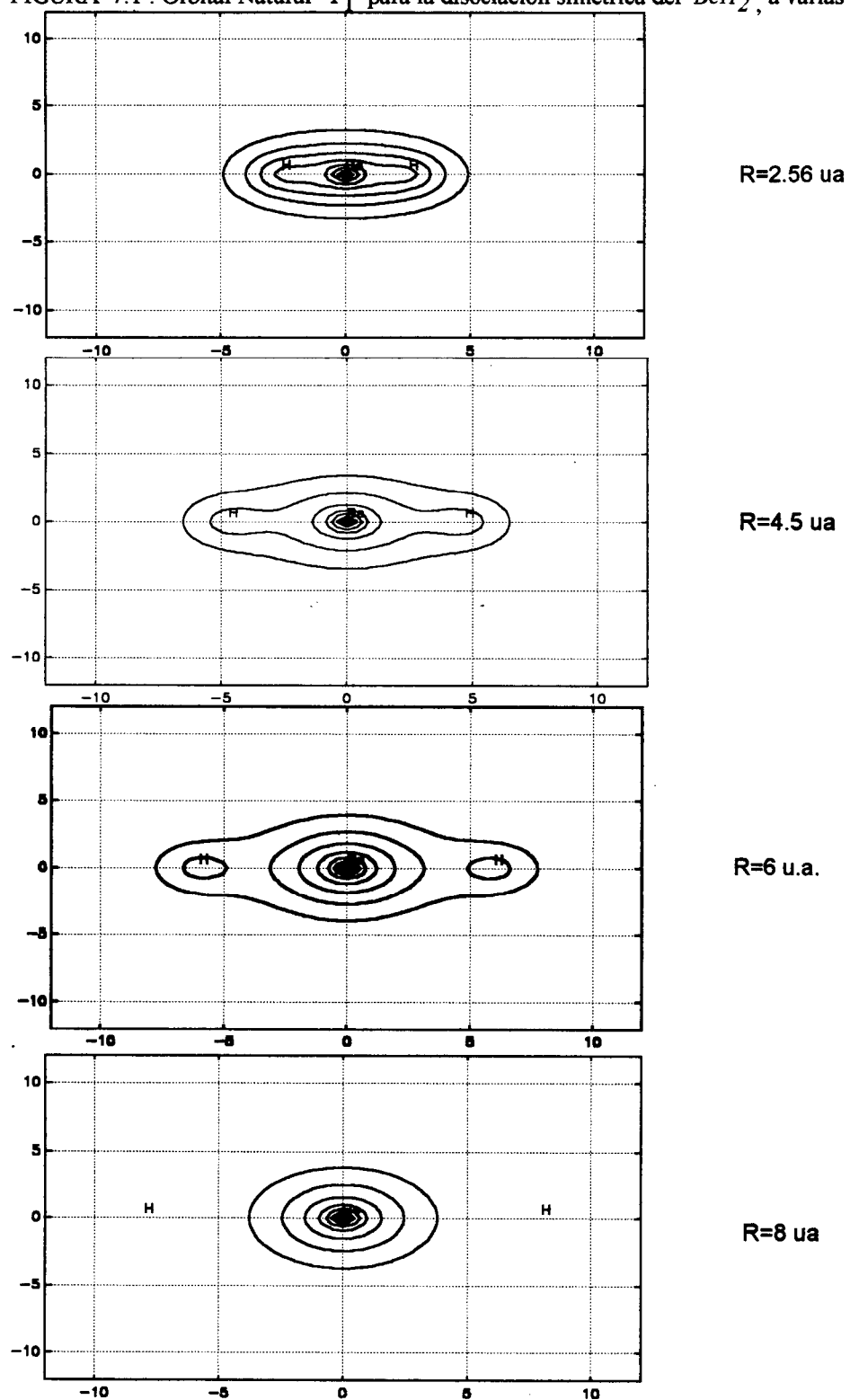


FIGURA 7.2: Orbital natural Ψ_2_- para la disociación simétrica del BeH_2 , a varias distancias R

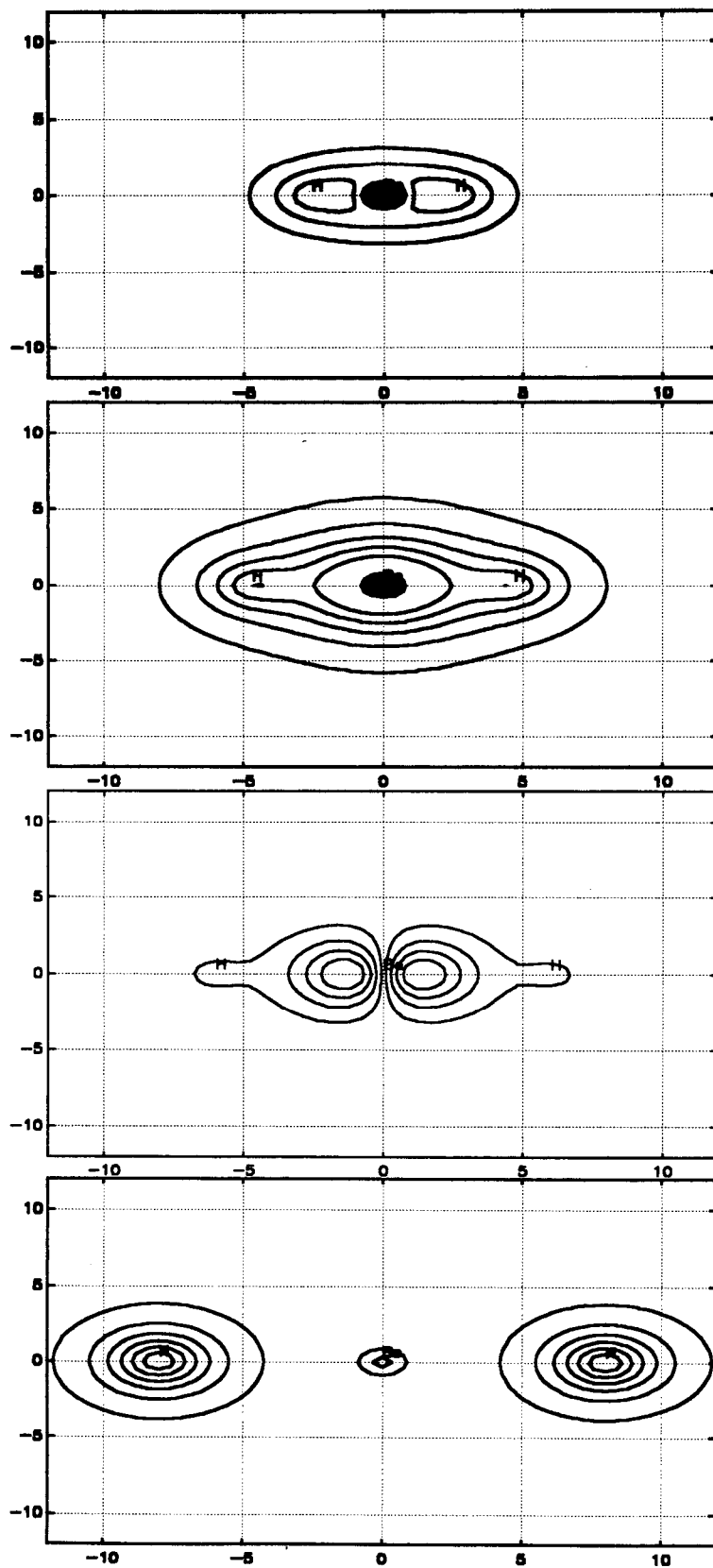


FIGURA 7.3 Orbital natural Ψ_3 para la disociación simétrica del BeH_2 a varias distancias R

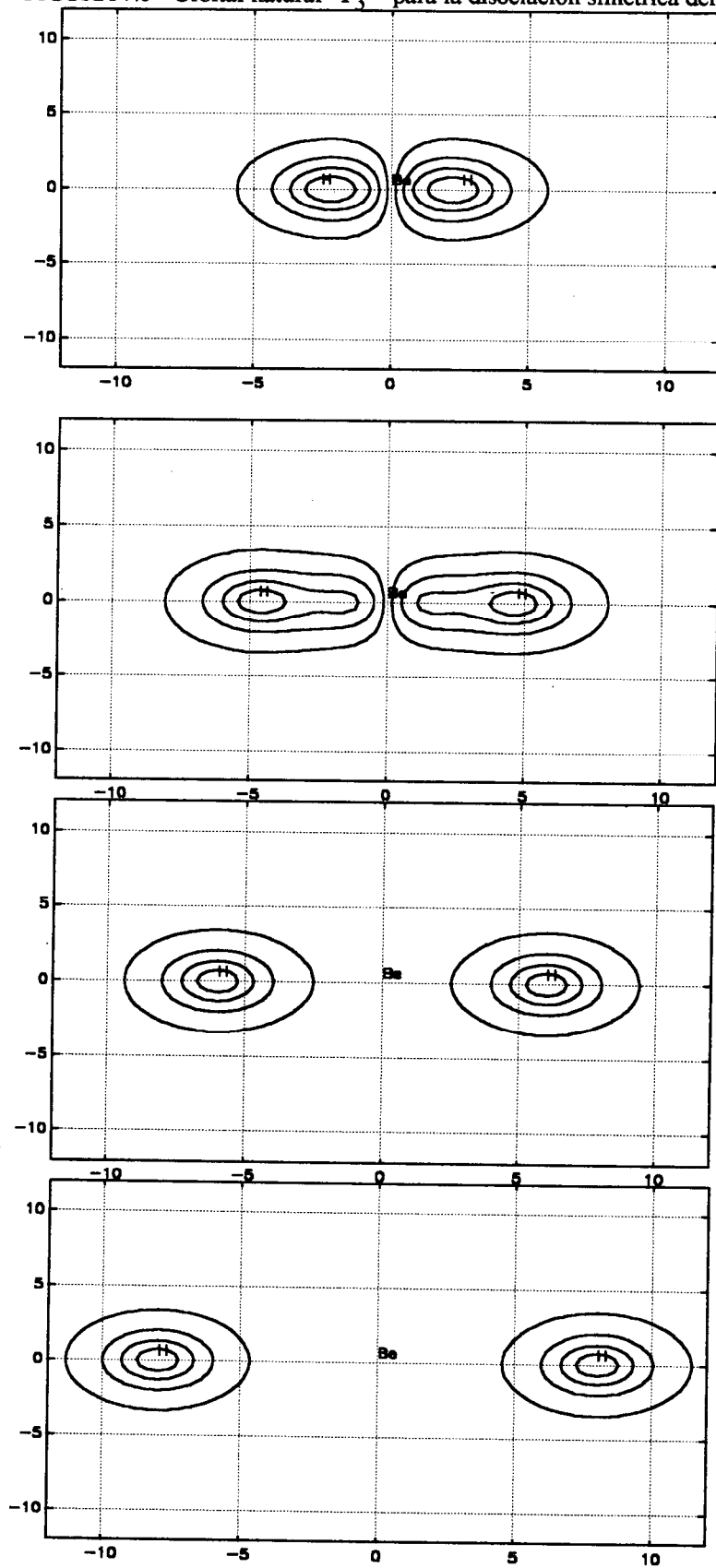
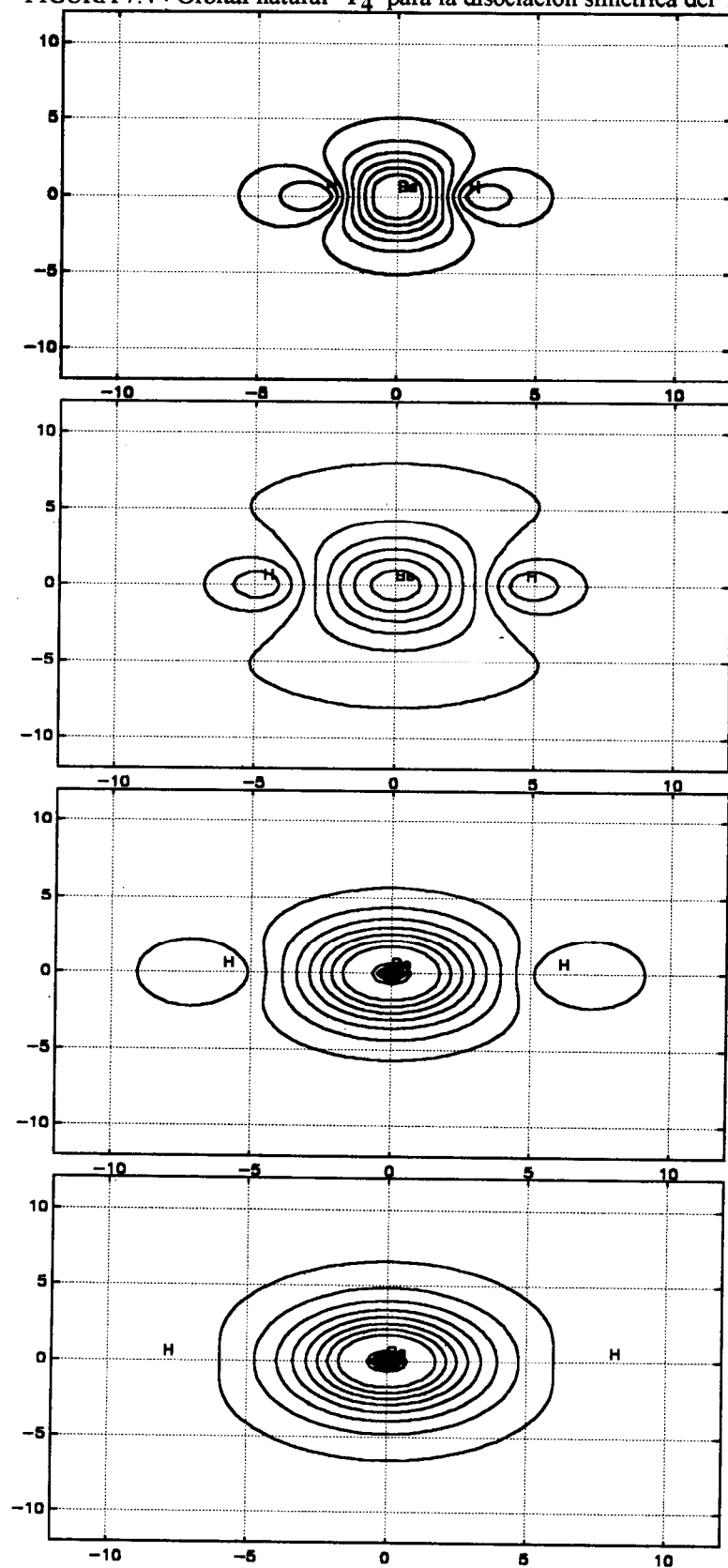


FIGURA 7.4 . Orbital natural Ψ_4 para la disociación simétrica del BeH_2 , a varias distancias R



4.4 LA FUNCIÓN HPHF PARA EL DIHIDRURO DE BERILIO. EQUIVALENCIA CONFIGURACIONAL

Empleando la misma base descrita en (4.1), se ha determinado la función HPHF para el dihidruro de berilio en su estado fundamental, tanto en el equilibrio como en la situación de átomos separados.

Para el equilibrio (2.52 ua) se han encontrado dos soluciones: Una, que denominamos solución 1, correspondiente a una función de onda con la capa interna desdoblada, proporciona una energía de -15.7805 u.a. Otra, que llamamos solución 2, obtenida cuando se desdobra una de las parejas de orbitales de la capa de valencia, da un valor de la energía más alto (-15.7779).

Los recubrimientos entre los orbitales correspondientes, se dan para las dos soluciones, en la Tabla 16

Se observa que, para ambos casos, la función HPHF sólo tiene desdoblada, de forma apreciable, una de las parejas de orbitales. Este resultado, que contrasta con lo que ocurre en el caso de la función Omega, era, no obstante, esperado de acuerdo con (2.9.3)

Igualmente, para la situación de átomos alejados ($R_1=R_2=8$ ua), se encuentran también dos soluciones. La solución número uno, de peor energía (-15.3062), próxima a la solución RHF, es la que mantiene la capa interna desdoblada. La otra solución proporciona a esta distancia una energía de -15.5699 u.a. y mantiene desdoblado un par de orbitales en la capa de valencia, de tal forma que el spinorbital α , se localiza sobre uno de los átomos de hidrógeno, mientras que el de función de spin β , lo hace sobre el otro hidrógeno. Todo sucede como si se desdoblara una molécula diatómica de H_2 , como si no existiera el átomo de berilio.

Sin embargo, esta localización no tiene ahora el mismo significado que en el caso de la función Omega, ya que la función HPHF no es unívocamente determinada y cualquier combinación entre los orbitales HPHF va a resultar igualmente válida.

También, por el procedimiento descrito en (2.9.3) se calculó la matriz densidad reducida de primer orden, así como, la expresión de los orbitales naturales en función de los de base para ambas soluciones. Además, se determinó la interacción de configuraciones equivalente en función de dichos orbitales naturales para las dos soluciones HPHF mencionadas, tanto en el equilibrio como para la situación de átomos alejados.

Los resultados obtenidos se expresan en las Tablas 17, 18 , 19 Y 20.

Se observa que en la solución 1, en ambos casos, la función HPHF es prácticamente equivalente a una sola configuración RHF, con una pequeña corrección.

$$\|\Psi_1\Psi_1\Psi_2\Psi_2\Psi_3\Psi_3\|$$

La interacción de configuraciones equivalente contiene además, con menor peso, otras configuraciones que incluyen biexcitaciones, destacando aquellas que contienen el orbital Ψ_6 , que introduce correlación *In-Out* en la capa interna.

De forma análoga, para la solución 2 en el equilibrio, se encuentra una configuración dominante y algunas configuraciones que contienen biexcitaciones que, fundamentalmente, en este caso, contienen el orbital Ψ_4 antienlazante en la capa de valencia de la molécula y que introduce en la función de onda correlación alternante.

Al igual que sucede en el caso Omega, el número de ocupación de este último orbital crece a medida que se separan los átomos de hidrógeno. Este aumento es el responsable de la ruptura de la molécula. Así, en la

situación de átomos alejados, para la función HPHF con un par desdoblado en la capa de valencia, se encuentran dos configuraciones dominantes de igual peso que contienen dicho orbital Ψ_4

$$\begin{aligned} & \|\Psi_1\Psi_1\Psi_4\Psi_4\Psi_3\Psi_3\| \\ & \|\Psi_1\Psi_1\Psi_4\Psi_4\Psi_2\Psi_2\| \end{aligned}$$

Al comparar estos resultados con los obtenidos para la función Omega en (4,2) y (4.3), se pone de manifiesto que al ser dicha función Omega capaz de abrir simultáneamente todas los pares de orbitales, se obtiene una matriz densidad en donde aparecen más términos de mezcla, y, por lo tanto, un desarrollo configuracional más largo. De esta forma, la función Omega introduce más correlación electrónica que la HPHF, haciéndolo además, a la vez, en todas las capas

TABLA 16: Recubrimientos entre orbitales HPHF para el BeH_2 ($R_1=R_2=2.52$ u.a.)

| | Solución 1 | Solución 2 |
|----------|------------|------------|
| S_{12} | 0.9496 | 0.9999 |
| S_{34} | 0.9999 | 0.9673 |
| S_{56} | 0.9999 | 0.8636 |

TABLA 17: Orbitales Naturales HPHF en función de los de base para el BeH_2 ($R_1=R_2=2.56$ u.a.)

| Solución 1 | | | | | | |
|------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| | Ψ_1 | Ψ_6 | Ψ_2 | Ψ_4 | Ψ_3 | Ψ_5 |
| Nº de Oc. | 1.993603 | .001468 | 1.996717 | .000149 | 1.998117 | .000086 |
| 1S | .351577 | 1.978738 | .028203 | .799176 | .000000 | .000000 |
| 1S' | .695294 | -1.928746 | -.013008 | -1.084314 | .000000 | .000000 |
| 2S | -.046765 | .106700 | .315936 | 1.982015 | .000000 | .000000 |
| 2S' | -.020893 | .001405 | .062567 | -1.015287 | .000000 | .000000 |
| 2P | .000000 | .000000 | .000000 | .000000 | -.349480 | 2.185108 |
| 1S H1 | -.093650 | .111995 | .466618 | -.524229 | .524977 | 1.344933 |
| 2P H1 | -.005746 | .001013 | .036942 | .071381 | .021779 | .719603 |
| 1S H2 | -.093650 | .111995 | .466618 | -.524229 | -.524977 | -1.344933 |
| 2P H2 | .005746 | -.001013 | -.036942 | -.071381 | .021779 | .719603 |
| Solución 2 | | | | | | |
| | Ψ_1 | Ψ_6 | Ψ_2 | Ψ_5 | Ψ_3 | Ψ_4 |
| Nº de Oc. | 2.000000 | .000000 | 1.994651 | .005349 | 1.984593 | .015407 |
| 1S | .350212 | .000000 | -.041313 | .000000 | .000000 | -.072730 |
| 1S' | .679720 | .000000 | .149894 | .000000 | .000000 | -.081557 |
| 2S | .014052 | .000000 | .331870 | .000000 | .000000 | .998240 |
| 2S' | -.007245 | .000000 | .065195 | .000000 | .000000 | .420184 |
| 2P | .000000 | -1.825798 | .000000 | 1.272783 | .345850 | .000000 |
| 1S H1 | -.000299 | -1.034108 | .468409 | .871674 | -.527723 | -.876397 |
| 2P H1 | .001640 | -1.099979 | .036742 | -.085901 | -.020114 | .077365 |
| 1S H2 | -.000299 | 1.034108 | .468409 | -.871674 | .527723 | -.876397 |
| 2P H2 | -.001640 | -1.099979 | -.036742 | -.085901 | -.020114 | -.077365 |

TABLA 18: Configuraciones naturales (HPHF) mas importantes con sus pesos para el BeH_2
 $R_1=R_2=2.52$ u. a

| Solución 1 (Capa interna desdoblada) | |
|--|-----------|
| Config. | Peso |
| 112233 | 0.999656 |
| 223366 | -0.026177 |
| 113344 | -0.001439 |
| 112255 | -0.000833 |
| | |
| Solución 2 (Capa de valencia desdoblada) | |
| Config | Peso |
| 112233 | 0.997195 |
| 112244 | -0.072988 |
| 113355 | -0.016525 |
| 114455 | 0.001208 |

TABLA 19 .Orbitales Naturales (HPHF) en función de los de base para el BeH_2 ($R1=R2=8$ u. a.)

| Solución 1 | | | | | | |
|--------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|----------|
| | Ψ_1 | Ψ_6 | Ψ_2 | Ψ_4 | Ψ_3 | Ψ_5 |
| Nº de Oc | 1.998639 | .001318 | 1.999951 | .000006 | 2.000000 | .000000 |
| 1S | .356123 | 1.992665 | .009352 | -1.094587 | .000000 | .000000 |
| 1S' | .691040 | -1.950906 | .011786 | .411672 | .000000 | .000000 |
| 2S | -.093025 | .188028 | .533099 | 1.065492 | .000000 | .000000 |
| 2S' | -1.07089 | .136896 | .483830 | -1.047707 | .000000 | .000000 |
| 2P | .000000 | .000000 | .000000 | .000000 | -.034144 | 1.068041 |
| 1S H1 | -.025553 | .041546 | .124487 | -.070638 | .706429 | .034131 |
| 2P H1 | -.000288 | .001030 | .001860 | .009208 | .001773 | -.101285 |
| 1S H2 | -.025553 | .041546 | .124487 | -.070638 | -.706429 | -.034131 |
| 2P H2 | .000288 | -.001030 | -.001860 | -.009208 | .001773 | -.101285 |
| (Solución 2) | | | | | | |
| | Ψ_4 | Ψ_6 | Ψ_3 | Ψ_2 | Ψ_1 | Ψ_5 |
| Nº de Oc | 1.999961 | .000000 | 1.003385 | .996615 | 1.999999 | .000038 |
| 1S | .061763 | .003060 | .000001 | .003193 | .350958 | .000001 |
| 1S' | .131504 | .007085 | .000001 | .007393 | .679528 | .000003 |
| 2S | -.554952 | -.031042 | .000002 | -.032393 | .013538 | -.000014 |
| 2S' | -.506921 | -.021447 | .000002 | -.022381 | -.007287 | -.000010 |
| 2P | .000000 | -.265127 | .005279 | .000000 | .000000 | -.988237 |
| 1S H1 | -.006232 | .467693 | -.707066 | .707570 | .000164 | -.011247 |
| 2P H1 | -.000812 | 1.208295 | .000002 | -.000041 | .000076 | -.109905 |
| 1S H2 | -.006229 | .888470 | .707056 | .707560 | .000162 | .011876 |
| 2P H2 | .000812 | 1.208373 | .000002 | .000041 | -.000076 | -.109905 |

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital. 2004

TABLA 20: Configuraciones naturales (HPHF) más importantes para el BeH_2
 $R1=R2=8$ ua

| Solución 1 (capa interna desdoblada) | |
|--|-----------|
| Config. | Peso |
| 112233 | 0.999672 |
| 223366 | -0.025624 |
| 113366 | -0.000041 |
| 113344 | -0.000021 |
| | |
| Solución 2 (capa de valencia desdoblada) | |
| Config | Peso |
| 113344 | 0.708308 |
| 112244 | -0.705904 |
| 112255 | 0.000014 |
| 113355 | -0.000014 |

4.5 LA FUNCIÓN OMEGA MULTIESTRUCTURAL

Según se ha visto en los párrafos anteriores, la función Omega describe una única estructura VB. Hasta ahora hemos visto separadamente cuatro estructuras dos covalentes y dos iónicas, que vendrán descritas por otras tantas funciones Omega Ψ_{Ω_i} .

La función de onda más general, ha de ser una combinación lineal de todas las estructuras posibles Ψ_{Ω_i} de la forma

$$\Psi_M = \sum_i c_i \Psi_{\Omega_i}$$

que llamamos **función Omega multiestructural**. Los coeficientes de mezcla c_i se determinan variacionalmente

En el caso en que la interacción entre esas estructuras sea grande, se obtendrá un valor de la energía total significativamente más bajo, en caso contrario la energía que se obtendrá estará muy próxima a la que se obtiene con una sola de las estructuras (estructura 1) y ella por sí sola constituirá una buena aproximación.

Un estudio de los elementos de matriz de interacción entre estas estructuras sugiere que las interacciones

serán pequeñas. Todas ellas tienen una parte común, por lo tanto un gran recubrimiento. Además proporcionan un valor para la energía similar. Los términos no comunes exhiben diferente distribución de spin, por lo tanto, se espera que introduzca efectos de correlación *intershell* que sin duda serán muy pequeños.

Hay razones históricas para justificar la anterior suposición. Para este propósito vamos a considerar los dos casos límites: En el caso del equilibrio para la molécula de BH, sólo la estructura 1 da cuenta de prácticamente la totalidad de la energía (Blint y Goddard III 1972). Igualmente, en el caso del átomo de berilio solo la estructura 2 da cuenta la totalidad de la energía (Martín González, 1988). Por lo tanto las soluciones de energía más bajas encontradas, constituirán una buena aproximación de la función de onda del sistema molecular.

Para confirmar lo anterior, hemos determinado la función Omega multiestructural para el caso del equilibrio. Los valores de la energía vienen dados en la Tabla 21, y los coeficientes de mezcla en la Tabla 22. Se observa que la energía encontrada para la solución más baja de esta función es prácticamente la misma que la obtenida para la solución Omega en la estructura 1, siendo más altas las energías de la estructura covalente 2 y de las otras iónicas. Se deduce que la función Omega

para la estructura 1 describe esencialmente la función multiestructural a la distancia de equilibrio.

De todo lo anterior se deduce que la función Omega presenta en el equilibrio una estructura bien definida (estructura 1) con enlaces bien localizados. En este caso el modelo Omega encuentra variacionalmente orbitales moleculares localizados y orientados en las respectivas posiciones de enlace.

La ganancia de energía en la localización de los orbitales moleculares de valencia puede ser estimada como la diferencia entre la energía Omega y la solución HPHF con la capa interna abierta, descontándose así la correlación que se introduce por la apertura de la capa interna, resultando en el presente caso y en el equilibrio $-15.8026 + 15.7809 = -0.0217$ ua ó -13.7 Kcal/mol. A pesar de las limitaciones de estos cálculos, esta es una cantidad significativa de energía desde el punto de vista químico.

Como la función Omega es unívocamente determinada, da una descripción unívoca, del enlace químico en enlaces localizados y orientados. Esto contrasta con la descripción dada por el modelo RHF, que lo hace en capas deslocalizadas al igual que en el caso atómico.

Se puede concluir que el modelo Omega es válido para describir enlaces localizados y orientados, cuando la molécula no presenta resonancia, es decir cuando puede ser descrita por una única estructura.

TABLA 21: Energía de las soluciones Omega y Multiestructurales Omega , en u. a. , para el BeH_2 en el equilibrio

| Omega | Energía | Multiestructural (MSΩ) | Energía |
|---------------------------------|------------|------------------------|------------|
| $\Psi_{\Omega 1}$ (covalente 1) | -15.802599 | Solución 1 | -15.802654 |
| $\Psi_{\Omega 2}$ (covalente 2) | -15.785867 | Solución 2 | -14.982681 |
| $\Psi_{\Omega 3}$ (iónica) | -15.791602 | Solución 3 | -14.652512 |
| $\Psi_{\Omega 4}$ (iónica) | -15.791602 | Solución 4 | -14.627060 |

TABLA 22: Coeficientes de mezcla de las soluciones de la función de onda MSΩ del BeH_2 en el equilibrio

| | MSΩ Sol. 1 | MSΩ Sol. 2 | MSΩ Sol.3 | MSΩ Sol.4 |
|-------------------|------------|------------|-----------|-----------|
| $\Psi_{\Omega 1}$ | 0.9573 | 0.2397 | -0.6646 | -0.0000 |
| $\Psi_{\Omega 2}$ | 0.1908 | 0.6072 | 0.1663 | 0.0000 |
| $\Psi_{\Omega 3}$ | -0.1534 | -0.5357 | 0.5151 | -0.7071 |
| $\Psi_{\Omega 4}$ | -0.1534 | -0.5357 | 0.5151 | -0.7071 |

CAPÍTULO 5

RESUMEN, CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

1) RESUMEN Y CONCLUSIONES

En los siguientes párrafos se hace un resumen del trabajo realizado en la Tesis Doctoral y de las principales conclusiones que de éste se derivan

1.- Se pasa revista a los distintos modelos de funciones de onda del tipo Hartree-Fock generalizado que introducen correlación electrónica en la función de onda, haciendo hincapié en los modelos proyectados sobre el espacio de spin.

2.- Se describe un modelo de función de onda, de capas desdobladas, DODS, tipo Hartree-Fock generalizado, llamado modelo Omega, que proporciona unos orbitales determinados unívocamente y localizados variacionalmente. Se desarrolla un procedimiento para su determinación para un estado fundamental singlete

3.- Comparando la función de onda del modelo Omega con una función de enlace de valencia (VB) se encuentra que la función Omega, limitada a los electrones de valencia, es formalmente equivalente a una función VB correspondiente a una sola estructura, si bien construída con orbitales moleculares localizados.

4.- Comparando la función Omega con las funciones G_i de Goddard, y la de enlace de valencia generalizada autoconsistente (GVB), se encuentra que la función Omega es equivalente a la función G_1 , y superior en calidad a la segunda ya que no introduce la restricción de ortogonalidad fuerte.

5.- Con el fin de verificar el alcance del modelo Omega en el estudio de la localización de los orbitales moleculares y por tanto de los enlaces, se aplica dicho modelo al estudio del estado fundamental de una molécula triatómica, el BeH_2

Se determinan las energías y los orbitales, correspondientes a las dos posibles estructuras covalentes, encontrando para la energía total de la estructura 1, en la geometría de equilibrio un valor mucho más bajo en la energía que cualquier otro modelo monoconfiguracional.

6.- Analizando la composición de los orbitales moleculares Omega en función de los orbitales atómicos de base, en la geometría de equilibrio, se encuentra que los orbitales internos, 1σ y $1\sigma'$, difieren bastantes entre sí, si bien localizados sobre el núcleo del átomo de berilio, en ambas estructuras.

Asimismo, se encuentra para la estructura 1 que los orbitales 2σ y 3σ están localizados también sobre el core del átomo de berilio, siendo fuertemente polarizados en direcciones opuestas, mientras que los orbitales $2\sigma'$ y $3\sigma'$ están fuertemente localizados cada uno sobre un núcleo de hidrógeno.

Finalmente, se encuentra para la estructura 2 que los orbitales 3σ y $2\sigma'$ están intercambiados, estando también localizados los orbitales 2σ y $2\sigma'$ sobre el átomo de berilio, y los orbitales 3σ y $3\sigma'$ sobre los átomos de hidrógeno, si bien en menor grado.

7.- Del comportamiento de los orbitales moleculares Omega descrito en el párrafo anterior, se concluye que el modelo Omega permite una apertura simultánea de todas las capas, contrariamente a lo que sucede en métodos proyectados más simples.

Asimismo se concluye que introduce correlación electrónica *in-out* en la capa K, mientras que introduce en la capa de valencia efectos de correlación alternante, en ambas estructuras.

8.- Se determinan las curvas de energía potencial para la disociación molecular asimétrica y simétrica del

BeH_2 , con el modelo Omega para ambas estructuras. Se observa que el modelo Omega predice correctamente la disociación molecular en fragmentos neutros, contrariamente a lo que en el modelo Hartree-Fock restringido que predice una disociación incorrecta en iones, tanto en la estructura 1 como en la 2.

Ambas curvas discurren paralelamente en la estructura 1, pero se cruzan en la estructura 2

9.- De los resultados expuestos en el párrafo anterior se concluye que la estructura 1 es más estable en la configuración de equilibrio y en la disociación asimétrica (disociación de un solo hidrógeno), mientras que la estructura 2 es más estable en la disociación simétrica (disociación de los dos átomos de hidrógeno) a gran distancia internuclear (mayor que 5 ua). Este resultado está de acuerdo con la definición misma de las estructuras 1 y 2, dado que la estructura 1 describe enlaces entre el átomo de berilio y los de hidrógeno, mientras que la estructura 2 describe un átomo de berilio libre y un enlace entre ambos átomos de hidrógeno.

10.- Analizando la composición de los orbitales moleculares Omega en función de los orbitales atómicos de base, en la configuración de doble disociación a una distancia de 12 u.a., se encuentra que los orbitales

internos 1σ y $1\sigma'$ no presentan variaciones importantes con respecto a los de equilibrio.

Asimismo, se encuentra para la estructura 1 que los orbitales 2σ y 3σ están localizados sobre el core del átomo de berilio, si bien han dejado de estar polarizados, mientras que los orbitales $2\sigma'$ y $3\sigma'$ están localizados sobre los núcleos de los átomos de hidrógeno conservando una cierta participación sobre el átomo de berilio.

Finalmente, se encuentra para la estructura 2 que los orbitales 2σ y $2\sigma'$ están localizados exclusivamente sobre el core del átomo de berilio, siendo todavía polarizados en direcciones opuestas hacia los átomos de hidrógeno, mientras que los orbitales 3σ y $3\sigma'$ están exclusivamente localizados sobre los núcleos de los átomos de hidrógeno.

11.- Se ha verificado la linealidad de la molécula de BeH_2 , dentro del modelo Omega, encontrando que la molécula presenta efectivamente una estructura lineal con una constante de fuerza para el plegamiento de $0.567 \text{ mdin A /radian}^2$

12.- De la composición de los orbitales moleculares omega descrita en los párrafos 6 y 10, de los resultados descritos en el párrafo 11 y recordando que los orbitales Omega están unívocamente determinados, se concluye que el

modelo Omega predice una hibridación tipo sp de los orbitales del átomo de berilio, siendo los orbitales polarizados y orientados en sentido contrario.

13.- Considerando los valores de la energía obtenida para el estado fundamental de la molécula de BeH_2 , en su situación de equilibrio, por el modelo omega (estructura 1) que localiza los orbitales, y el modelo Hartree-Fock Semiprojectado que sólo abre la capa interna, se ha calculado una energía de localización de unos $-13,7$ Kcal/mol, que es un valor apreciable desde el punto de vista químico.

14.- Después de verificar que las interacciones entre las estructuras son pequeñas, se concluye que la función Omega proporciona con la estructura 1 una descripción, unívoca y más satisfactoria desde el punto de vista variacional, de la molécula de BeH_2 en su geometría de equilibrio. En esta descripción, los dos enlaces resultan ser equivalentes y vienen descritos por un par de orbitales moleculares orientados y localizados sobre cada uno de los átomos que forman el enlace.

2) LÍNEAS ABIERTAS Y FUTUROS TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN

Este trabajo deja abiertos algunos problemas que pueden ser abordados de forma directa y, también, algunas futuras líneas de investigación. En primer lugar está la generalización del método a sistemas más complejos. En este sentido, hemos comenzado ya a adaptar nuestro procedimiento a sistemas moleculares de ocho y diez electrones.

Sin embargo, debido a la complejidad de la función Omega y del actual procedimiento para obtenerla, el tratamiento de sistemas de más de diez electrones se hace impracticable. Este hecho deja abiertos dos caminos a seguir:

Por una parte, el problema puede simplificarse mediante el uso de pseudo-potenciales de core, y limitar el tratamiento a la capa de valencia.

La otra vía de atacar el problema, sería elaborar un método de valores propios análogo a los que ya existen para los modelos UHF, HPHF, etc. Esta línea de investigación conlleva serias dificultades, sobre todo, si no queremos introducir restricciones en el modelo. No obstante, tendría importantes implicaciones, tanto en el tamaño del sistema que se puede abordar, como en la competitividad de los resultados, al poderse aumentar el número de funciones de base.

APÉNDICE

MATRIZ DENSIDAD

1) MATRIZ DENSIDAD DE ORDEN N

Sea $\Psi_i(1, 2, \dots, n)$ la función de onda normalizada que describe un estado de un sistema cuántico de n electrones. El operador densidad de orden n viene definido por la siguiente expresión

$$\Gamma_i^n(1', \dots, n' | 1, \dots, n) = |\Psi_i(1', \dots, n')\rangle \langle \Psi_i(1, \dots, n)|$$

A1

Este operador es hermítico e idempotente y es un proyector sobre el estado Ψ_i considerado

En la notación de Schrödinger este operador densidad viene dado por la expresión

$$\Gamma_i^n \Phi(\tau) = \int \Psi_i^*(\tau') \Psi_i(\tau) \Phi(\tau) d\tau = \int \Gamma_i^n(\tau' | \tau) \Phi(\tau) d\tau$$

A2

donde τ es el conjunto de coordenadas espaciales y de spin.

El valor esperado de cualquier operador A se puede expresar ahora de la siguiente forma

$$\langle \Psi_i | A | \Psi_i \rangle = \int A \Gamma_i^n(\tau | \tau) d\tau$$

A3

Si ahora consideramos una base arbitraria $\{\varphi_j\}$ con $j=1\dots m$, el estado Ψ_i quedará expresado de la siguiente forma

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} \varphi_j$$

A4

Sustituyendo (A4) en (A1) obtenemos para el operador densidad la siguiente expresión

$$\Gamma_i^n = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m c_{ij}^* c_{ik} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_k|$$

A5

Esta última expresión es una forma cuadrática, que puede representarse por una matriz cuyos elementos son

$$(\Gamma_i^n)_{jk} = c_{ij}^* c_{ik}$$

A6

La expresión para el valor medio de un operador dado por (A3) puede ahora ponerse de la forma

$$\langle \Psi_i | A | \Psi_i \rangle = \left\langle \sum_j c_{ij}^* \varphi_j^* \middle| A \middle| \sum_k c_{ik} \varphi_k \right\rangle = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m (\Gamma_i^n)_{jk} A_{jk} = \text{Tr}(\Gamma A)$$

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | 1 | \Psi_i \rangle = \left\langle \sum_j c_{ij}^* \varphi_j^* \middle| 1 \middle| \sum_k c_{ik} \varphi_k \right\rangle = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m (\Gamma_i^n)_{jk} = \text{Tr}(\Gamma)$$

A7

2) MATRIZ DENSIDAD REDUCIDA DE DE ORDEN P

Dado un operador de densidad de orden n $\Gamma_i^n(1 \dots n | 1 \dots n)$, podemos obtener de él un operador reducido de orden p mediante integración sobre todas las $n-p$ variables :

$$\Gamma_i^p(1', \dots, p' | 1, \dots, p) = \binom{n}{p} \int \Gamma_i^n(1', \dots, n' | 1, \dots, n) d\tau_{p+1} \dots d\tau_n$$

A8

donde el símbolo $d\tau_p$ se interpreta como integración sobre las coordenadas espaciales y suma sobre las de spin.

Debido a que el Hamiltoniano de un sistema de partículas que interaccionan a través de potenciales coulómicos, puede ser escrito en términos de operadores que contienen las coordenadas de una o de dos partículas resulta que el valor promedio de la energía puede expresarse utilizando solamente los operadores

reducidos de orden 1 y 2 $\Gamma^1(1|1)$ y $\Gamma^2(1,2|1,2)$. Por esta razón, los operadores de densidad reducidos de primer y segundo orden son básicos para el estudio mecanocuántico de átomos, moléculas y sólidos.

En nuestro caso, dentro de las aproximaciones en las que está hecho este trabajo la energía para una molécula viene dada por

$$E = \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \frac{1}{2} \int \Delta_1^2 \Gamma^1(1|1) d\tau_1 - \sum_a Z_a \int \frac{\Gamma^1(1|1)}{r_{1a}} d\tau_1 + \iint \frac{\Gamma^2(1,2|1,2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

A9

Como las funciones de ondas con las que construimos las matrices de densidad son antisimétricas, éstas son antisimétricas en cada conjunto de sus índices y, por lo tanto, se anularán cuando las coordenadas de espacio y de spin de las partículas coincidan, de lo cual se deduce que las funciones antisimétricas tienen en cuenta parte de la correlación, la debida a electrones con el mismo spin.

3) MATRIZ DE DENSIDAD DE PRIMER ORDEN CONSTRUIDA CON UN DETERMINANTE DE SLATER

Consideremos ahora la determinación de Γ^1 para un estado puro de un sistema de n electrones descrito de forma aproximada por un solo determinante de Slater

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \|\varphi_1^1 \varphi_2^2 \dots \varphi_n^n\|$$

La matriz densidad de orden n queda

$$\Gamma^n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \|\varphi_1^1 \varphi_2^2 \dots \varphi_n^n\| \frac{1}{\sqrt{n!}} \|\varphi_1^1 \varphi_2^2 \dots \varphi_n^n\|$$

A10

Utilizando la relación $\det(A) \cdot \det(B) = \det(A \cdot B)$ y realizando la multiplicación de matrices obtenemos

$$\Gamma(1 \dots n; 1 \dots n) = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} \gamma(1,1) & \dots & \gamma(1,n) \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \gamma(n,1) & \dots & \gamma(n,n) \end{vmatrix}$$

A11

donde los elementos $\gamma(i,j)$ vienen dados por

$$\gamma(i,j) = \sum_k \varphi_i^{*k} \varphi_j^k$$

A12

Si suponemos ahora, que el conjunto de spinorbitales de base es ortonormal

$$\int d\tau, \varphi_k^*(1)\varphi_l(1) = \delta(k,l)$$

es fácil comprobar que la traza de la matriz de orden n queda normalizada a n

$$\text{Tr}(\Gamma^1) = n$$

A13

y que

$$\Gamma^1(i|1) = \gamma(i,1)$$

A14

Esta última ecuación es muy importante ya que, junto con la ecuación A11, nos indica que en el caso de un único determinante de Slater el operador de orden n viene determinado por el operador reducido de orden 1.

4) SPINORBITALES NATURALES

Un aspecto muy interesante de la matriz densidad de orden 1 es la posibilidad de expresarla en una base en la que sea diagonal. Los vectores de esta base se denominan **spinorbitales naturales** y sus valores propios son conocidos como **números de ocupación**

Sea una base arbitraria $\{\varphi_j\}$ con $j=1\dots m$, y sea $\{\chi_i\}$ $i=1\dots m$ la base de spinorbitales naturales. Se cumple

$$\Gamma^1(\chi) = U\Gamma^1(\varphi)U^\dagger = \begin{vmatrix} \lambda_1 & & & 0 \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \lambda_n \end{vmatrix}$$

Siendo U la matriz de cambio de base

Una propiedad importante de los autovalores o números de ocupación es que su suma es igual al número de electrones

$$\sum_{i=1}^m \lambda_i = n$$

BIBLIOGRAFÍA

- ALLEN L.C. , CLEMENTI E. AND GLADNEY H.M (1963). *Rev. Mod. Phys.* 35. 465
- AMOS A.T. AND HALL G.G. (1961). *Proc. R. Soc. London. A* 263. 483
- ARAI T. (1960). *J. Chem Phys.* 33. 95
- BARANDIARAN Z Y KLOBUKOWSKI M. (1987). *Geometría, Energías y Propiedades Moleculares* . Nuevas Tendencias en Química Teórica. CSIC Madrid 1987
- BERNARDO L. A. (1987) , *Funciones de Base*, Nuevas Tendencias en Química Teórica (CSIC), Madrid
- BOYS S. F. y BERNARDI F., (1970) *Mol. Phys.*, 19 ,553
- BRUEKNER K.A. (1955). *Phys. Rev.* 97. 1353
- BUNGE C. (1967). *Phys Rev.* 154. 70
- BURDEN F.R. (1972). *Int. J. Quant. Chem.* 6. 647
- CHAN A.C. AND DAVIDSON E.R. (1968). *J. Chem. Phys.* 49. 727
- COLWELL S. M. AND HANDY (1988) , *J. of Mol. Structure*, 170 ,197
- COULSON C.A. (1938). *Proc. Cambrigde Phil.Soc.* 34. 204
- COX P.A. AND WOOD M.H. (1976). *Theor. Chim. Acta.* 41. 269
- DAVIDSON E.R. (1976) *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*. Academic. New York
- DORESTE SUAREZ L. (1969). *El Método del Espacio Complementario* Documento Interno
- DORESTE SUAREZ L., GLEZ GUERRA A.L., MARTIN GLEZ J.M. (1984). *Anales de Física*, A67,63
- FERNANDEZ SERRA P. (1992). *Tesis Doctoral* Madrid 1992
- FOCK V. (1930). *Z.Physik.* 12. 61
- GODDARD J. D. (1981) , *Can. J. Chem.*, 59,3200
- GODDARD III W. A. (1968). *Phys. Rev.* 169. 120
- GODDARD III W.A. (1967). *Phys. Rev.* 157. 73
- GODDARD III W.A. (1967). *Phys. Rev.* 157. 81
- GODDARD III W.A. (1967). *Phys. Rev.* 157. 93

- GODDARD III W.A. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**,450
- GODDARD III W.A. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**,008
- GODDARD III W.A. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**,5337
- GOLDSTONE J. (1957). *Proc. Roy. Soc.* **A239**. 267
- GONZALEZ GUERRA A.L. (1983). *Tesina de Licenciatura* La Laguna 1983
- HALL G.G. (1951). *Proc. Roy. Soc.* **A205**. 541
- HALL G.G. (1952). *Proc. Roy. Soc.* **A213**. 113
- HALL. G.G. (1950). *Proc. Roy. Soc.* **A202**. 336
- HAMEED S., HUI S.S., MUSHER J.I., SCHULMAN J.M. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**. 502
- HARTREE D.R. (1928). *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**. 89
- HEIKES L.G. AND GALLUP G.A. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**. 1073
- HOSTENY R.P. AND ANGSTROM S.A. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**. 4396
- HUNT W.J, HAY P.J. AND GODDARD III W.A. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**. 738
- HYLLERAS E. A. (1928). *Z. Physik.* **48**. 469
- HYLLERAS E. A. (1929). *z. Physik.* **54**. 469
- KALDOR U. AND HARRIS F.E. (1969). *Phys. Rev.* **183**. 1
- LADNER AND GODDARD III. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**. 1073
- LADNER R.C. AND GODDARD III W.A. (1969). *J. Chem Phys.* **51**. 1073
- LEFEBVRE R. AND MOSER C.M. (1956). *J. Chem. Phys.* **53**. 393
- LEFEBVRE R. AND SMEYERS Y.G. (1967). *J. Quantum. Chem* **403**
- LENGSFIELDS B.H. Y PHILLIPS D. H. (1981). *J. Chem. Phys.* **5174**
- LEVINE I. (1979). *Química Cuántica*. AC Madrid (1970) .
- LOWDIN P.O. (1959). *Advan. Chem. Phys.* **2**. 207
- LÖWDIN P.O. (1955). *Phys. Rev.* **97**. 1509
- LÖWDIN P.O. (1959). *Adv. Chem. Phys.* **2**. 207. Saunders. Philadelphia (1967)
- LÖWDIN P.O. (1961). *J. Chem Phys.* **35**. 78

- LINDHALM E. y ASTINK I. (1985) *Molecular Orbitals and Their Energies*,
 Spinger-Venleg , Berlin
- MARRELL S.N. , KETTLE S.F. (1983). *The Chemical Bond* . J. Wiley .
- MARTIN GONZALEZ J.M. (1983). *Tesina de Licenciatura* La Laguna 1983
- MARTIN GONZALEZ J.M. (1988). *Tesis doctoral* U. de la Laguna
- MAYER I. (1971). *Chem. Phys. Lett.* 11. 397
- MAYER I. (1974). *Int. J. Quantum. Chem.* 8. 363
- MESTECHINK M.M. AND WHYMAN G.E. (1974). *Int. J. Quantum Chem.* 8. 45
- MOSCARDO F. (1987). *Correlación Electrónica en Atomos y Moléculas*.
 Nuevas Tendencias en Química Teórica (CSIC). Madrid 1987
- MULLIKEN. (1973). *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29. 1
- Mc. QUARRIC. (1983). *Quantum Chemystry* . Oxford Unyversity Press .
- P.O LÖWDIN. (1959). *Ad. Chem. Pys.* 2. 207
- PARKS J.M. AND PARR R.G. (1958). *J. Chem. Phys.* 28. 335
- PARKS J.M. AND PARR R.G. (1960). *J. Chem. Phys.* 32. 1657
- ROBERT G.A. (1971). *Chem. Phys.* 55. 5431
- ROOTHAAN C.C.J. (1951). *Rev. Mod. Phys.* 23. 69
- ROSEMBERF M. AND MARTINO F. (1975). *J. Chem.* 63. 527
- SENA L.A. (1969). *Unidades de Las Magnitudes Físicas y sus dim.* MIR
- SENATORE G:, MARCH N. H.(1985) Review of Modern Physic. 66,445.
- SINANOGLU O. (1963). *Advan. Chem. Phys.* 6. 315
- SINANOGLU O. (1969). *Advan. Chem. Phys.* 14. 237
- SINANOGLU O. AND BRUEKNER K.A. (1970). *Three Aproaches to electron correlation in Atoms* . Yale University Press. New Haven
- SLATER J.C. (1960). *Quantum Theory of Atomic Structure. I y II* Mc. Graw. Hill. New York (1960)
- SMEYERS Y, DELGADO G., DORESTES L., MARTIN G., RUIZ E. (1985). *J. Molecular Structure.* 120. 431
- SMEYERS Y. DELGADO G., DORESTE L., MARTIN GLEZ J. (1986). *Int. J. Quantum Chem.* 24. 1705

SMEYERS Y. G. (1990). *Extended Hartree-Fock Models. (Review)* . Self-Consistent-Field Theory and Application. Elsevier-Science. Amsterdam 1990.

SMEYERS Y., DELGADO G., DORESTE L., MARTIN J., RUIZ EGEA E. (1988). *J. Mol. Structure.* 166. 169

SMEYERS Y.G. (1967). *J. Quant. Chem.* 7. 687

SMEYERS Y.G. (1970). *Curso de Ampliación de Química Cuántica* .
Publicación Interna (CSIC). MADRID 1970

SMEYERS Y.G. (1971). *Anales de Física.* 67. 17. .

SMEYERS Y.G. (1973). *Folia Chimica Theoretica Latina.* 1. 50

SMEYERS Y.G. AND BRUCEÑA A.M. (1978). *Int. J. Quantum Chem.* 14. 641

SMEYERS Y.G. AND DELGADO BARRIO G. (1976). *Int. J. Quantum Chem.* 10.
461

SMEYERS Y.G. AND DELGADO BARRIO G. (1974). *Int. J. Quantum Chem.* 8.
733

SMEYERS Y.G. AND DORESTE SUAREZ L. (1973). *Int. J. Quantum Chem.* 7.
687

SMEYERS Y.G. Y DELGADO BARRIO G. (1977). *Phys. Rev.* A15. 461

SMEYERS Y.G ET AL. (1988), *Theor. Chem. Acta.*, 74 ,259

TUREGANO J.S. (1987). *Tesis Doctoral* Univ. de Barcelona

YOSHIZUMI E.A. (1965). *Advan. Chem. phis.* 2. 323