

Aplicación de la Teoría de Funcionales de
la Densidad en el cambio de multiplicidad
en moléculas.

Tesis para la obtención del grado de
Maestro en Química

que presenta el
Químico Rodolfo Alvarez Bustamante

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

18 de Diciembre de 1996

INDICE

| | |
|---|----|
| INDICE | i |
| INTRODUCCIÓN: | 1 |
| CAPÍTULO 1: | |
| Métodos basados en la Función de onda. | |
| Contenido del capítulo | 8 |
| 1) El modelo Hartree-Fock (HF) | 9 |
| a) Formulación de Schrödinger independiente del tiempo y la aproximación de Born-Oppenheimer | 9 |
| b) Las ecuaciones Hartree Fock | 10 |
| c) El modelo HF espín restringido (RHF) | 12 |
| d) El modelo HF no restringido (UHF) | 14 |
| 2) El método de Interacción de Configuraciones (CI) | 16 |
| a) CI Completo | 16 |
| b) Modelos CI truncados | 18 |
| c) Correcciones cuadráticas a los modelos CI (QCI) | 20 |
| CAPÍTULO 2: | |
| Métodos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). | |
| Contenido del capítulo | 24 |
| 1) Los Teoremas de Hohenberg y Kohn | 25 |
| a) La densidad es una variable fundamental. | 25 |
| b) Los funcionales de la densidad cumplen el principio variacional. | 26 |
| 2) El modelo de Thomas, Fermi y Dirac (TFD) | 27 |
| 3) El Método de Kohn Sham | 28 |
| a) Las ecuaciones generales de Kohn-Sham (KS) | 28 |
| b) El modelo de Kohn Sham dependiente del espín. | 31 |
| 4) Modelos para el funcional de intercambio y correlación | 34 |
| I) Modelos para la descripción de la contribución de intercambio. | 36 |
| 4.1) Aproximación local a la densidad y el funcional de intercambio local de Slater. | 36 |
| a) Aproximación local a la densidad en el modelo Kohn-Sham | 36 |
| b) El modelo de intercambio local de Slater: X_{α} | 37 |
| 4.2) El Modelo de intercambio no local de Becke (B) | 38 |
| II) Modelos para la descripción de la contribución de correlación | 40 |

| | |
|---|---------|
| 4.3) El modelo de correlación local de Vosko, Wilk y Nusair (VWN)..... | 40 |
| 4.4) El funcional local de Perdew y Zunger (PL)..... | 42 |
| a) La corrección por autointeracción (SIC)..... | 43 |
| b) El funcional de Perdew y Zunger (PL)..... | 45 |
| 4.5) El funcional local de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP)..... | 46 |
| 4.6) El funcional de correlación no local de Perdew (P86)..... | 47 |
| CAPÍTULO 3: | |
| Reactividad Química desde el punto de vista de DFT. | |
| Contenido del capítulo..... | 49 |
| 1) Los coeficientes de respuesta en DFT..... | 50 |
| 2) El cálculo del potencial químico y el potencial de espín..... | 53 |
| 3) Cálculo de las durezas y las funciones de Fukui..... | 56 |
| capítulo 4:..... | |
| El Potencial de Espín, la Dureza de Espín y la función generalizada | |
| de Fukui en la transición entre estados de diferente multiplicidad..... | 59 |
| Contenido del capítulo..... | 59 |
| 1) Fundamentos..... | 60 |
| 2) El Gap de espín en la familia de los halocarbonos..... | 62 |
| 3) El Gap de espín en los derivados del Tetrametileno (TME)..... | 79 |
| 4) El caso Gap de espín en el radical Li-Si..... | 83 |
| 5) Conclusiones del estudio local del proceso de cambio de multiplicidad..... | 92 |
| CAPÍTULO 5: | |
| Estudio del comportamiento local en la distribución del espín electrónico. | |
| Contenido del capítulo..... | 94 |
| 1) Antecedentes:..... | 95 |
| 2) La función de Fukui de espín en el plano "YZ" de la molécula de Li-Si..... | 100 |
| 3) La función de Fukui de espín en el plano "XZ" de la molécula de Li-Si..... | 112 |
| 4) Conclusiones del análisis de la función de Fukui de espín en la molécula de Li-Si..... | 123 |
| Referencias..... | 125 |

Introducción:

De los diferentes criterios que se utilizan para describir un mecanismo de transformación química, uno de los más importantes es el criterio basado en la termodinámica. Los cambios en la energía libre y en la entalpía en cada etapa de una reacción determinan su viabilidad.

Una forma de estimar las energías de formación para una molécula es la utilización de un cálculo basado en un modelo mecánico cuántico. Para obtener un resultado confiable es conveniente utilizar cálculos ab-initio, los cuales reproducen los resultados experimentales. Si se desea obtener resultados teóricos comparables a estos últimos, se requiere un gran esfuerzo computacional, debido a que es necesario recurrir al uso de bases extensas además de requerir cálculos de interacción de configuraciones (CI) de miles de determinantes^[1], y de esta forma lograr describir adecuadamente los efectos debidos a la interacción interelectrónica. Como alternativa predictiva, recientemente se han desarrollado "metodologías intermedias", en las cuales se incluye una parte de los efectos de la interacción interelectrónica, sin afectar significativamente el esfuerzo computacional requerido respecto a un cálculo ab-initio^[10, 28].

En diversas ocasiones las metodologías empleadas para desarrollar un estudio teórico están formuladas de tal manera que sólo es posible obtener una descripción adecuada para algunas propiedades específicas, mientras que se puede tener una mala descripción de algunas otras de las propiedades del sistema^[50], resultando, por este motivo, una capacidad predictiva limitada.

Las diferentes metodologías de cálculo se han enfocado fundamentalmente en obtener una descripción adecuada de la energía interna del sistema, y por lo tanto se obtiene una descripción adecuada de la energética de los distintos estados electrónicos del sistema^[50].

Sin embargo, la incertidumbre, obtenida de un cálculo que no incluye todos los efectos de interacción electrónica, en la descripción para la energía implica que, a pesar de poder dar una estimación de las energías totales y de enlace de una molécula, cuando se desea estudiar una región químicamente activa, es muy complicado calcular las energías de formación, especialmente cuando la molécula se rompe y los fragmentos resultantes son radicales libres^[76, 87].

Al considerar el caso de los radicales libres se tiene que tomar en cuenta que el radical libre puede tener diferentes configuraciones de espín^[88]. Los estados más probables son: el estado de espín de baja multiplicidad para el caso de rupturas heterolíticas, y la configuración de alta multiplicidad para el caso de rupturas homolíticas.

El estudio de la diferencia de energías entre diferentes estados (Gap), tomando el caso particular en que se estudian los sistemas en donde se presenta un cambio en la multiplicidad (Gap de espín), puede ayudar a predecir cuales son las posibles multiplicidades de los fragmentos, y a explicar globalmente lo que sucede con cada fragmento en el proceso de ruptura de la molécula. Asimismo, de este estudio se obtienen las bases para establecer el mecanismo de reacción que sigue la molécula estudiada. En este sentido se pueden realizar estudios más detallados del comportamiento de cada región del sistema y de esta forma comprender los aspectos regionales del proceso de transformación.

Este estudio, es más fácil de realizar mediante cálculos que incluyen la correlación electrónica, dado que mejoran la descripción de los fragmentos^[76], facilitando la realización de un análisis de los posibles estados del sistema.

Los cálculos basados en el método de enlace valencia (BV), pueden explicar satisfactoriamente las rupturas homolíticas, es decir, se pueden tener descripciones confiables de los estados de configuración de alta multiplicidad para una determinada molécula, sin embargo, la descripción de los estados singuletes no resulta adecuada^[89].

La reactividad en algunas moléculas puede estar determinada^[88] por su estado de espín (multiplicidad). Por ejemplo, los grupos alquílicos que en su estado basal presentan una configuración triplete tienden a reaccionar en dos etapas mediante la formación de radicales libres, mientras que las que presentan una configuración singulete, reaccionan en una sola etapa y presentan reacciones de adición a los enlaces.

Un modelo que ha resultado útil en este contexto, para la descripción de los carbenos utiliza una generalización del método de enlace valencia^[89] (GVB) que incluye funciones de correlación de pares, dando muy buen resultado para moléculas cuyo estado basal es el singulete. En este esquema se utiliza un cálculo CI de dos determinantes para lograr describir los estados singuletes (asociados a orbitales híbridos), mientras que para describir adecuadamente el estado triplete (asociado a los orbitales p del carbono) es suficiente utilizar la descripción de un cálculo Hartree-Fock no restringido (UHF).

Para mejorar la calidad del cálculo se pueden utilizar bases más grandes^[87] (conteniendo funciones f, g) y/o un número elevado de determinantes CI. Con este tipo de cálculos el grado de error en la predicción del Gap de espín, llega a ser del orden de 0.1 kcal/mol.

Aun cuando la inclusión de funciones de base extendidas mejora en términos absolutos las predicciones, una serie de cálculos que no incluyen estas funciones pueden dar origen a una buena descripción de comportamientos relativos en un estudio con una serie de moléculas. Por esta razón, y con el objeto de disminuir el trabajo computacional, se tiende a no utilizar bases polarizadas y se evitan cálculos CI refinados^[76], cuando se trabaja con sistemas de más de 20 electrones.

Una alternativa para mejorar la capacidad predictiva de los cálculos teóricos consiste en la utilización de los cálculos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), la cual ofrece la inclusión de gran parte de los efectos de correlación, con un esfuerzo computacional pequeño.

De los efectos energéticos en donde la correlación electrónica tiene gran importancia, y por lo tanto es fundamental en la predicción de la reactividad química de una especie, destacan los efectos producidos por el cambio de sustituyentes químicos, alterando de esta forma el entorno químico de una determinada región. Estos efectos se pueden entender en términos de los cambios producidos en los fragmentos constituyentes de la molécula, tanto por el efecto geométrico como por el efecto electrónico. Debido a esto, esta metodología de estudio es conocida como modelo de fragmentación.

En el caso de moléculas orgánicas simples (alcanos y sus derivados) el modelo de partición en grupos funcionales es necesario debido a que el estudio de la molécula completa requiere de un esfuerzo computacional muy grande. Al realizar esta fragmentación es posible que no se estén considerando todos los efectos importantes en la molécula, por lo que se debe ser cuidadoso en la interpretación de resultados obtenidos de esta manera, sin embargo la capacidad predictiva que se logra puede llegar a ser importante.

A continuación se analiza el caso de la molécula orgánica más sencilla posible en donde se puede aplicar el esquema de fragmentación: el etileno. En este caso el fragmento básico es el carbeno (CH_2), cuyo estado basal es un triplete $\sigma\pi \ ^3B_1$ y el singulete $\sigma^2 \ ^1A_1$ es el primer estado excitado, con una diferencia energética del orden de 9 kcal/mol respecto al estado basal. Se sabe que en el estado basal predomina un carácter covalente para el enlace del carbono con los sustituyentes.

Sea ΔE_{IC} la energía asociada a un doble enlace carbono-carbono. La energía de una molécula derivada del etileno puede expresarse como $\Delta E_{\text{Cab-Cde}} = \Delta E_{\text{IC}} - (\Delta E_{\text{St(Cab)}} + \Delta E_{\text{St(Cde)}})$, es decir, la energía del enlace carbono-carbono ΔE_{IC} y un efecto estabilizador provocado por los Gaps de espín de los dos fragmentos resultantes ($\Delta E_{\text{St(Cab)}}$, $\Delta E_{\text{St(Cde)}}$). Esta situación se muestra esquemáticamente en la Figura 1.

Puesto que el etileno está formado por dos unidades de carbeno, si se considera que la fuerza del doble enlace es constante para cualquier derivado sustituido del etileno, y se propone que la tendencia a formar un doble enlace en los carbonos es similar (tanto energética como geoméricamente) a la obtenida en la distancia de equilibrio del etileno, se observa que al cambiar los sustituyentes aparece un efecto energético adicional que puede favorecer la aparición de una especie con un Gap de espín menor que en el etileno.

Otros factores a tomar en cuenta en este modelo son las electronegatividades de los sustituyentes y la interacción debida al impedimento estérico de los mismos, sin embargo, una de las principales contribuciones a la energía de enlace carbono-carbono está determinada por los Gaps de espín de los distintos fragmentos involucrados en la formación de la molécula. Debido a esto se realiza un estudio con toda la gama de carbonos sustituidos con halógenos, para mostrar claramente los efectos de los sustituyentes.

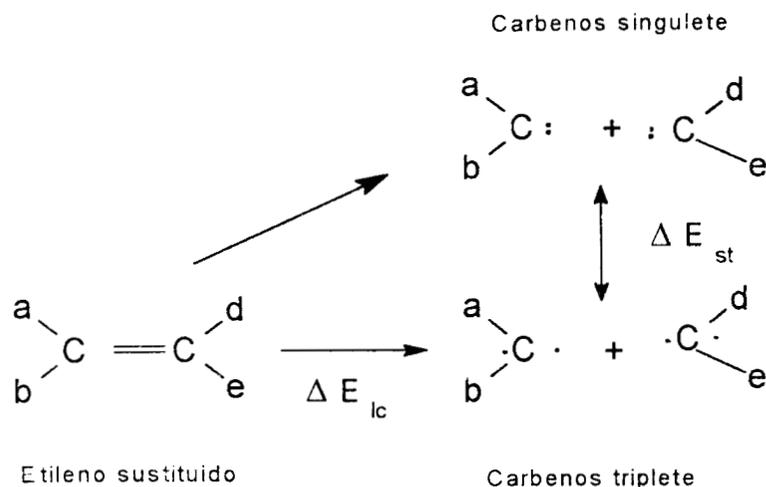


Figura 1: Cuando el etileno sufre una fragmentación hacia dos carbenos, se obtienen fragmentos en configuración triplete, los cuales posteriormente sufren una excitación adquiriendo una configuración singulete (químicamente activos). De esta manera el Gap de espín resulta importante para predecir la reactividad de las moléculas.

Desde el punto de vista electrónico, los principales efectos que contribuyen para que un carbene adquiera una determinada configuración de espín son^[76, 77]:

- a) Si los sustituyentes (a, b) son electronegativos, tendrán tendencia a formar enlaces iónicos con el carbono, por lo que se estarán ocupando los orbitales p del carbono como orbitales enlazantes, dando de esta forma un carácter s al orbital σ^* , favoreciendo el estado singulete.
- b) Si el sustituyente tiene pares libres tipo $p\pi$, (capaces de interactuar con los orbitales del carbono) la ocupación de los orbitales enlazantes π disminuye, favoreciendo el estado singulete
- c) Los sustituyentes donadores de carácter π favorecen la formación de estados singulete debido a que se enlazan con los electrones p del carbono carbénico, disminuyendo el número de electrones desapareados.
- d) Los sustituyentes donadores de carga tienden a estabilizar la molécula debido a que inducen que el orbital σ^* adquiera características s, por esta inducción, el Gap de espín aumenta considerablemente.
- e) Los grupos altamente electronegativos interactúan fuertemente con el carbono induciendo un aumento de su carga parcial, favoreciendo por esto la presencia de configuración de espín singulete por la mayor estabilidad del orbital 2s respecto al 2p.

Las contribuciones anteriormente expuestas, llevan a la estabilización de los orbitales antienlazantes, dando a la molécula un estado singulete en los alcanos. En el caso de los silanos, las diferencias tan

elevadas entre los orbitales s y p tienden a favorecer la formación de estados tripletes, mientras que los estados singletes son favorecidos con sustituyentes poco electronegativos y con gran impedimento estérico.

Para poder realizar un estudio de carácter predictivo, y con capacidad para comprobar los resultados experimentalmente se requiere^[76]:

- Una molécula con un Gap energético elevado.
- Una geometría que establezca una zona importante de la molécula, de tal forma que los cambios en la energía se puedan correlacionar con los cambios en los sustituyentes.

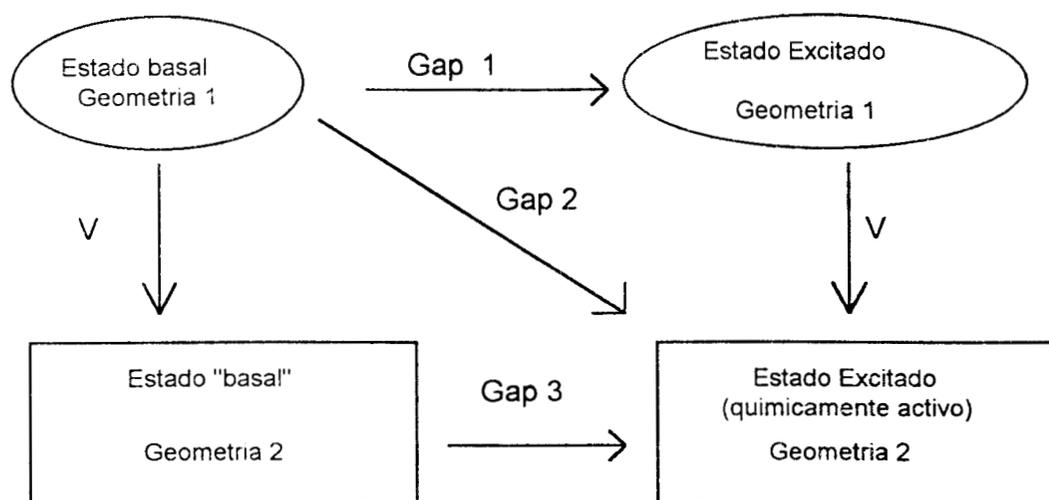


Figura 2: Los posibles estados involucrados en una transición. A partir de un estado basal (Geometría 1) el sistema puede: a) únicamente cambiar su multiplicidad (Gap 1). b) Cambiar su multiplicidad y su geometría (Gap 2). c) Cambiar su geometría y posteriormente cambiar su multiplicidad (Gap 3).

Una forma esquemática en la que se pueden mostrar los cambios estructurales que se tienen en una reacción química es la mostrada en la Figura 2, donde el cambio en la distribución de carga de la especie, también afecta la geometría (Gap 2). Sin embargo, esta reacción puede analizarse considerando un proceso por etapas en el cual se puede estar alterando primeramente la distribución de carga (Gap 1) para posteriormente a conformar la especie químicamente activa en la reacción.

En general los cálculos ab-initio predicen adecuadamente los Gaps de espín en las moléculas orgánicas simples cuando se analizan las rupturas homolíticas. Utilizando el concepto de orbitales moleculares no enlazantes^[86], se tiene una explicación razonable a las preferencias en la configuración de espín que tienen las moléculas y los radicales libres que poseen orbitales moleculares no enlazantes ocupados. Esta explicación puede ser generalizada a situaciones en las que se tienen varios orbitales moleculares no enlazantes.

Por otra parte, dado que un cálculo HF no incluye correlación electrónica, los resultados obtenidos pudiesen tener alguna deficiencia considerable para predecir los Gaps de espín, en este sentido se busca obtener una mayor capacidad predictiva con un esfuerzo computacional similar al que se ocupa con el método HF, por lo que se realizan cálculos DFT.

Para cuantificar adecuadamente el Gap de espín se deben considerar las posibles transiciones que puede tener un sistema (Figura 2). En general, un modelo basado en la DFT permite calcular propiedades del estado basal. Dado que el potencial de espín es una propiedad del estado basal, las posibles predicciones que se pueden realizar están relacionadas con el Gap 1.

Teniendo en consideración estas características de los cálculos que se pueden realizar mediante la DFT, es posible realizar un estudio para describir el fenómeno de la transición de estados de diferente multiplicidad, tanto desde un punto de vista local, como desde un punto de vista global.

Para realizar un estudio que implica una nueva metodología, se debe garantizar que el modelo que se emplea ofrezca resultados satisfactorios, de esta manera se deben comparar los resultados obtenidos con la metodología propuesta tanto con resultados experimentales, como con resultados obtenidos con las metodologías más aceptadas.

En el presente trabajo se propone una alternativa para explicar el fenómeno de la transición electrónica entre estados de diferente multiplicidad mediante criterios que de manera natural surgen en la teoría de funcionales de la densidad, tales como el potencial de espín, la dureza de espín y las funciones generalizadas de Fukui.

Para realizar este estudio es indispensable comprender las bases teóricas de los modelos empleados, por este motivo en la primera parte de este trabajo se describen los fundamentos de las metodologías empleadas. Dado que en la comparación que se realiza se toman como referencia los métodos tradicionales de la química teórica, en el primer capítulo se describen estos métodos.

Las bases de la metodología de los cálculos basados en los funcionales de la densidad se describen en el capítulo 2.

Una vez descritas las bases teóricas necesarias para realizar los cálculos, se procede a describir la metodología empleada para realizar el estudio. En primer lugar se dan las bases teóricas para comprender los parámetros de reactividad utilizados en el estudio realizado, de esta forma se comprenden los potenciales químicos y de espín, las durezas generalizadas y las funciones generalizadas de Fukui. Estas cantidades son indispensables para el estudio de los efectos del cambio de multiplicidad en radicales libres, que es el principal objetivo de el presente trabajo.

Teniendo todos los fundamentos teóricos necesarios se realiza el estudio de los cambios involucrados en la transición de estados con diferente multiplicidad mediante la predicción del Gap de espín, mediante la aproximación por el potencial de espín y la dureza de espín.

Para poder establecer la confiabilidad del estudio, primeramente se realiza una comparación de la metodología empleada contra resultados previamente obtenidos, tanto de carácter experimental como con cálculos previamente realizados. Este estudio se realiza en los halocarbenos, los cuales son moléculas ampliamente estudiadas.

Asimismo se presenta un estudio en condiciones que por sus características representan un límite a la capacidad descriptiva del método empleado, cuando el Gap de espín es menor a 5 kcal/mol, el cual se desarrolla en moléculas derivadas del tetrametiletileno.

Tomando en cuenta los resultados de estas pruebas de evaluación de las capacidades predictivas del método, se realiza el estudio del radical Li-Si. La estimación del Gap de espín es un estudio de carácter global, es decir, es un estudio que describe con una única cantidad lo que sucede en todo el sistema.

Después de obtener los resultados del estudio global, y con el objeto de obtener una mayor información, se realiza un estudio de las propiedades locales, con el cual se obtiene la información de lo que ocurre en cada región del sistema de interés. El estudio local se realiza mediante una función generalizada de Fukui. Debido a las características de esta función se le asigna el nombre de Fukui de espín.

Capítulo 1:

Métodos basados en la Función de onda

CONTENIDO DEL CAPÍTULO

| | |
|---|----|
| 1) El modelo Hartree-Fock (HF) | 9 |
| a) Formulación de Schrödinger independiente del tiempo y la aproximación de Born-Oppenheimer. | 9 |
| b) Las ecuaciones Hartree Fock | 10 |
| c) El modelo HF espín restringido (RHF) | 12 |
| d) El modelo HF no restringido (UHF) | 14 |
| 2) El método de Interacción de Configuraciones (CI)..... | 16 |
| a) CI Completo..... | 16 |
| b) Modelos CI truncados..... | 18 |
| c) Correcciones cuadráticas a los modelos CI (QCI)..... | 20 |

1) EL MODELO HARTREE-FOCK^[1] (HF)

a) Formulación de Schrödinger independiente del tiempo y la aproximación de Born-Oppenheimer.

Para un sistema poliatómico y multielectrónico la descripción energética del sistema, esta dada por el Hamiltoniano no relativista independiente del tiempo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{m_e} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \hbar^2 \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1, A=1}^{NM} \frac{Z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i \neq j}^{NN} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A \neq B}^{MM} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{AB}} \quad (1.1.1)$$

Para simplificar la notación empleada, se decide trabajar en unidades atómicas ($\hbar = 1, m_e = 1, \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} = 1$), por lo cual el Hamiltoniano del sistema se expresa de la forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1, A=1}^{NM} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i \neq j}^{NN} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A \neq B}^{MM} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (1.1.2)$$

Si se considera que los núcleos prácticamente permanecen inmóviles con respecto a los electrones, se puede utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer. En esta aproximación el Hamiltoniano del sistema puede ser descrito considerando el Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1, A=1}^{NM} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1, j=1}^{NN} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1.3)$$

A partir de este Hamiltoniano, es posible encontrar la descripción completa del sistema, Para una geometría dada. En la formulación de Schrödinger esto se logra al resolver la ecuación de eigenvalores:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (1.1.4)$$

donde $\Psi_{el} = \Psi_{el}(x_1, x_2, \dots, x_N)$ es la función de onda del sistema de N-electrones.

Para lograr resolver esta ecuación hay que recurrir a métodos aproximados tales como los métodos perturbativos o al principio variacional, dado que se trata de una ecuación diferencial acoplada de 3N variables.

b) Las ecuaciones Hartree Fock

Si se parte de una función de onda formada por productos de funciones de onda monoeléctricas:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \quad (1.1.5)$$

La resolución de la ecuación de Schrödinger se simplifica dado que en lugar de resolver un sistema de N-partículas (en una única ecuación), se resuelven N sistemas de una partícula. Sin embargo, esta separación tiene el inconveniente de que pierde la información de la correlación interelectrónica. Además hay que tomar en cuenta que hace distinción entre electrones y no cumple adecuadamente el principio de exclusión de Pauli. Para evitar estos problemas, es necesario recurrir a una representación matemática adecuada, una de las propuestas más ampliamente utilizadas es la representación propuesta por Slater (Determinante de Slater), la cuál incorpora la indistinguibilidad entre los electrones y el principio de exclusión de Pauli, el determinante es de la forma:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.1.6)$$

Una manera simplificada para expresar el determinante, se obtiene al considerar la notación de Dirac:

$$\Psi(x_a, x_b, \dots, x_z) = |\Psi\rangle = |\chi_a \chi_b \dots \chi_z\rangle = |ab \dots z\rangle \quad (1.1.7)$$

Si se utiliza una función de onda monodeterminantal (ecuación 1.1.16) la expresión resultante para la energía del sistema es:

$$E_0 = \sum_a \langle a | \hat{O}_{1a} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} (\langle ab | \frac{1}{r_{ab}} | ab \rangle - \langle ab | \frac{1}{r_{ab}} | ba \rangle) \quad (1.1.8)$$

donde: $\hat{O}_1 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$.

El objetivo buscado en el método Hartree-Fock es encontrar variacionalmente la energía del estado basal del sistema, así como la función de onda del mismo. Esto equivale a resolver un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales asociadas al sistema :

$$\left[\hat{O}_1(1) + \sum_{ab} \hat{J}_b(1) - \sum_{ab} \hat{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (1.1.9)$$

donde: $\hat{J}_b = \int d\tau \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(2)$, $\hat{K}_b = \int d\tau \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(1)$

De esta expresión, es evidente que se trata de resolver una ecuación de eigenvalores, donde el operador de energía potencial es diferente para cada orbital $|\chi_a\rangle$ estudiado. Si se observan

cuidadosamente las contribuciones bielectrónicas resulta evidente la relación:

$$[J_a(1) - K_a(1)] \chi_a(1) = 0 \quad (1.1.10)$$

la cual resulta importante dado que muestra que en el modelo Hartree-Fock (HF) no existen contribuciones por autointeracción al estudiar una función monoeléctronica.

La solución a las ecuaciones de HF, corresponde a la descripción exacta no correlacionada, para los spinorbitales (el orbital contempla la dependencia del espín) de un sistema. En el caso de moléculas, se introduce una descripción a partir de los orbitales atómicos (mediante una combinación lineal de estos), y se resuelve el conjunto de ecuaciones de HF obtenidas por la descripción de una determinada base. Conforme aumenta la precisión de la descripción obtenida por las bases, aumenta la precisión con que se resuelven las ecuaciones de HF, es decir, se tiende a lo que se conoce como el límite de HF para el sistema. Debido a la dependencia que presenta el operador de Fock (\mathbf{K}) con los orbitales empleados, el problema de eigenvalores es no lineal y se debe resolver iterativamente.

c) El modelo HF espín restringido (RHF)

En el caso de un sistema con un número de electrones par. Si se elige una configuración de capa cerrada, las poblaciones de espín son idénticas, por lo que se presenta una degeneración en la parte no dependiente del espín de la función de onda. La función de onda para un determinado orbital puede describirse de la forma:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \Psi_i(r)\alpha(\omega) = \Psi_i \\ \Psi_i(r)\beta(\omega) = \bar{\Psi}_i \end{cases} \quad (1.1.11)$$

y la función de onda del sistema se denota:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\chi_1\bar{\chi}_1\cdots\chi_a\bar{\chi}_a\cdots\chi_{N/2}\bar{\chi}_{N/2}\rangle \quad (1.1.12)$$

En este esquema, la búsqueda del mínimo de energía del conjunto de orbitales se simplifica, dado que en esta aproximación, el conjunto de eigenvalores se reduce a la mitad (debido a la degeneración por espín), en este caso la ecuación de eigenvalores HF esta dada por:

$$\hat{F}\Psi_i(r_1) = \varepsilon_i\Psi_i(r_1) \quad (1.1.13)$$

donde \hat{F} es el operador de Fock definido con la expresión:

$$\hat{F}(1) = \hat{O}_1(1) + \sum_b (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)) \quad (1.1.14)$$

donde la acción del operador \hat{F} , sobre un orbital en un sistema de capa cerrada esta definida por:

$$\begin{aligned} f(r_1)\psi_j(r_1) &= \hat{O}_1(r_1)\psi_j(r_1) \\ &+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1)\psi_c^*(r_2)\alpha^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_c(r_2)\alpha(\omega_2)\alpha(\omega_1)\psi_j(r_1) \\ &+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1)\psi_c^*(r_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_c(r_2)\beta(\omega_2)\alpha(\omega_1)\psi_j(r_1) \\ &- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1)\psi_c^*(r_2)\alpha^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_c(r_1)\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)\psi_j(r_2) \\ &- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1)\psi_c^*(r_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_c(r_1)\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\psi_j(r_2) \end{aligned} \quad (1.1.15)$$

Agrupando los términos correspondientes a los orbitales involucrados se tiene:

$$\begin{aligned} f(r_1)\psi_j(r_1) &= \hat{O}_1(r_1)\psi_j(r_1) + \left[2 \sum_c^{N/2} \int dr_2 \psi_c^*(r_2)r_{12}^{-1}\psi_c(r_2) \right] \psi_j(r_1) \\ &- \left[\sum_c^{N/2} \int dr_2 \psi_c^*(r_2)r_{12}^{-1}\psi_j(r_2) \right] \psi_c(r_1) = \varepsilon_j\psi_j(r_1) \end{aligned} \quad (1.1.16)$$

Para hacer énfasis en la descripción por orbital asociada al modelo HF, la ecuación 1.1.16 se puede escribir en la forma:

$$\hat{f}(1)\psi_j(1) = \epsilon_j\psi_j(1) \quad (1.1.17)$$

en donde:

$$\hat{f}(1) = \hat{O}_1(1) + \sum_a^{N/2} \{2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)\} \quad (1.1.18)$$

es el operador de Fock que depende de los orbitales monoelectrónicos. Por otra parte, la expresión para la energía resulta ser:

$$E_0 = \langle \psi_j(1) | \hat{H} | \psi_j(1) \rangle = 2 \sum_a O_{1aa} + \sum_a \sum_b [2J_{ab} - K_{ab}] \quad (1.1.19)$$

donde:

$$O_{1aa} = \langle \psi_a(1) | \hat{O}_1 | \psi_a(1) \rangle \quad (1.1.20)$$

$$J_{ab} = \int d\tau \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{ab}} \psi_a(1) \psi_b(2) \quad (1.1.21)$$

$$K_{ab} = \int d\tau \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{ab}} \psi_a(2) \psi_b(1) \quad (1.1.22)$$

d) El modelo HF no restringido (UHF)

Debido a que el modelo RHF, no resulta satisfactorio para describir adecuadamente fenómenos químicos dependientes del espín, tales como, reacciones en donde se presentan intermediarios por formación de radicales libres, o reacciones en cuyo mecanismo el cambio en la multiplicidad, sea un factor importante en la descripción de la reactividad o propiedades del sistema, surge la necesidad de contar con un método que incluya los efectos del espín.

En este modelo los espín orbitales están descritos por:

$$\chi_i(x) = \Psi_i(r) \sigma_i(\omega) = \begin{cases} \Psi_i^\alpha(r) \alpha(\omega) \\ \Psi_i^\beta(r) \beta(\omega) \end{cases} \quad (1.1.23)$$

por un procedimiento similar al descrito en la subsección anterior, la integración de espín al operador de Fock da por resultado:

$$\hat{F}^\alpha \Psi_i^\alpha(r_1) = \epsilon_i^\alpha \Psi_i^\alpha(r_1) \quad (1.1.24)$$

$$\hat{F}^\alpha = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\omega_1, r_1) \alpha(\omega_1) \quad (1.1.25)$$

$$\hat{F}^\beta \Psi_i^\beta(r_1) = \epsilon_i^\beta \Psi_i^\beta(r_1) \quad (1.1.26)$$

$$\hat{F}^\beta = \int d\omega_1 \beta^*(\omega_1) f(\omega_1, r_1) \beta(\omega_1) \quad (1.1.27)$$

En la evaluación del operador de Fock, se debe considerar la interacción del electrón con el resto del sistema, debido a esto, es indispensable incluir un término de interacción dependiente del estado de espín distinto al que se está trabajando, para de esta forma, obtener una descripción adecuada del potencial efectivo al que está sometido un electrón. En este caso el operador de Fock resulta ser dependiente del espín, y por lo tanto las expresiones para los operadores para cada estado de espín resultan estar acoplados:

$$\hat{f}^\alpha(1) = \hat{O}_1(1) + \sum_a^{N^\alpha} [\hat{J}_a^\alpha(1) - \hat{K}_a^\alpha(1)] + \sum_b^{N^\beta} \hat{J}_b^\beta(1) \quad (1.1.28)$$

$$\hat{f}^\beta(1) = \hat{O}_1(1) + \sum_a^{N^\beta} [\hat{J}_a^\beta(1) - \hat{K}_a^\beta(1)] + \sum_b^{N^\alpha} \hat{J}_b^\alpha(1) \quad (1.1.29)$$

En el desarrollo matricial del problema de eigenvalores, se tiene una matriz simétrica, donde los elementos de matriz están definidos por:

$$O_{1ii}^\alpha = \langle \Psi_i^\alpha | \hat{O}_1 | \Psi_i^\alpha \rangle \quad (1.1.30)$$

$$O_{1ii}^\beta = \langle \Psi_i^\beta | \hat{O}_1 | \Psi_i^\beta \rangle \quad (1.1.31)$$

$$J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ji}^{\beta\alpha} = \langle \Psi_i^\alpha | \hat{J}_j^\beta | \Psi_i^\alpha \rangle = \langle \Psi_j^\beta | \hat{J}_i^\alpha | \Psi_j^\beta \rangle \quad (1.1.32)$$

$$J_{ij}^{\alpha\alpha} = \langle \Psi_j^\alpha | \hat{J}_i^\alpha | \Psi_j^\alpha \rangle = \langle \Psi_i^\alpha | \hat{J}_j^\alpha | \Psi_i^\alpha \rangle \quad (1.1.33)$$

$$J_{ij}^{\beta\beta} = \langle \Psi_j^\beta | \hat{J}_i^\beta | \Psi_j^\beta \rangle = \langle \Psi_i^\beta | \hat{J}_j^\beta | \Psi_i^\beta \rangle \quad (1.1.34)$$

$$K_{ij}^{\alpha\alpha} = \langle \Psi_j^\alpha | \hat{K}_i^\alpha | \Psi_j^\alpha \rangle = \langle \Psi_i^\alpha | \hat{K}_j^\alpha | \Psi_i^\alpha \rangle \quad (1.1.35)$$

$$K_{ij}^{\beta\beta} = \langle \Psi_j^\beta | \hat{K}_i^\beta | \Psi_j^\beta \rangle = \langle \Psi_i^\beta | \hat{K}_j^\beta | \Psi_i^\beta \rangle \quad (1.1.36)$$

Por lo que la energía total del sistema puede escribirse como:

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} O^{\alpha\alpha} 1_{aa} + \sum_a^{N^\beta} O^{\beta\beta} 1_{aa} + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\alpha} [J^{\alpha\alpha}_{ab} - K^{\alpha\alpha}_{ab}] + \sum_a^{N^\beta} \sum_b^{N^\beta} [J^{\beta\beta}_{ab} - K^{\beta\beta}_{ab}] + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} J^{\alpha\beta}_{ab} \quad (1.1.37)$$

y los eigenvalores están definidos por:

$$\varepsilon_i^\alpha(1) = O^{\alpha\alpha} 1_{ii} + \sum_a^{N^\alpha} [J^{\alpha\alpha}_{ia} - K^{\alpha\alpha}_{ia}] + \sum_b^{N^\beta} J^{\alpha\beta}_{ia} \quad (1.1.38)$$

$$\varepsilon_i^\beta(1) = O^{\beta\beta} 1_{ii} + \sum_a^{N^\beta} [J^{\beta\beta}_{ia} - K^{\beta\beta}_{ia}] + \sum_b^{N^\alpha} J^{\beta\alpha}_{ia} \quad (1.1.39)$$

2) EL MÉTODO DE INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES (CI)^[1]

a) CI Completo

Aún cuando las descripciones realizadas con HF, en algunos casos resultan aceptables y pueden servir como fundamento teórico para explicar algunas propiedades químicas del sistema, el modelo presenta una limitación fundamental, lo que ocasiona que se obtengan resultados no del todo satisfactorios, e incluso incorrectos, debido a que no se toman en cuenta los efectos de correlación interelectrónica (E_C). Esta última energía puede definirse como la diferencia entre la energía exacta no relativista (ϵ_0) y la energía obtenida por HF (E_0):

$$E_C = \epsilon_0 - E_0 \quad (1.2.1)$$

debido a que E_0^{HF} representa un límite superior para la energía exacta, se tiene que la energía de correlación es negativo-definida.

Para lograr encontrar la energía de correlación de un sistema, se cuenta con diversas metodologías, de las cuales destaca el método de interacción de configuraciones.

Al utilizar el método CI, se puede obtener una buena estimación de la energía de correlación, debido a que teóricamente, se consideran todas las posibles contribuciones hidrogenoides al sistema, sin embargo, en la práctica, no es posible considerar todas las contribuciones puesto que resultan infinitas, de esta manera únicamente se consideran las más representativas, o se impone un límite práctico al método. Al aplicar cualquiera de las dos consideraciones prácticas anteriores se presenta una variante de CI.

Mientras que en el método HF, la función de onda del sistema se aproxima por un único determinante de Slater ($|\Psi_0\rangle$). En el caso de CI, se deben considerar todos los estados hidrogenoides excitados que describen el sistema de estudio, para hacer esto de manera sistemática, se pueden plantear los determinantes haciendo excitaciones del estado basal, es decir, una excitación consiste en transferir al electrón del orbital χ_a al orbital vacío χ_r , el determinante que describe a la excitación está descrito por la función onda $|\Psi_a^r\rangle$. Bajo este esquema, se puede plantear la estructura de el resto de los estados excitados.

Tomando en cuenta la anterior notación, y extendiéndola hacia determinantes que presenten excitaciones múltiples, la función de onda que describe al sistema en el método de interacción de configuraciones se escribe:

$$|\Phi_0\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{ar} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{abrs} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{abcrst} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (1.2.2)$$

y de manera simplificada:

$$|\Phi_0\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + C_S|S\rangle + C_D|D\rangle + C_T|T\rangle + \dots \quad (1.2.3)$$

donde ($|\Phi_0\rangle$) es la función de onda del sistema que se desea describir y ($|\Psi_0\rangle$) es la función de onda del estado de referencia.

En la práctica, dado que el número de determinantes crece binomialmente con el número de electrones, se reduce el número de determinantes de acuerdo con criterios que aseguren la adecuada descripción del sistema. Por ejemplo, en el caso de descripción de moléculas en estado singulete, sólo se consideran aquellos determinantes que correspondan a esta simetría, eliminando todos aquellos determinantes que no cumplan con esta restricción.

$$\begin{bmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | \hat{H} | D \rangle & 0 & 0 \\ & \langle S | \hat{H} | S \rangle & \langle S | \hat{H} | D \rangle & \langle S | \hat{H} | T \rangle & 0 \\ & & \langle D | \hat{H} | D \rangle & \langle D | \hat{H} | T \rangle & \langle D | \hat{H} | Q \rangle \\ & & & \langle T | \hat{H} | T \rangle & \langle T | \hat{H} | Q \rangle \\ & & & & \langle Q | \hat{H} | Q \rangle \end{bmatrix}$$

FIGURA. 1.2.1: La matriz hermítica Full CI, en un corte hasta el cuatro orden de excitación.

Para obtener la función de onda que describe adecuadamente al sistema (ecuación 1.2.3), se procede a determinar los coeficientes con ayuda de un método variacional. Esto implica resolver el determinante simétrico asociado a la figura 1.2.1. La eigenenergía más baja representa el límite superior para la energía del estado basal, mientras que las eigenenergías superiores, representan límites superiores a las energías de los estados excitados. La diferencia entre la menor eigenenergía y la energía HF corresponden a parte de la energía de correlación contenida en la función de onda (ecuación 1.2.1). Conforme el número de determinantes sea mayor, y se describa adecuadamente al sistema, se tendrá una mejor descripción de la energía de correlación. Tomando como referencia el límite de la correlación obtenida por CI, se pueden probar las energías de correlación obtenidas por otros métodos y establecer una comparación estandarizada y objetiva.

b) Modelos CI truncados^[1].

Para la mayoría de los sistemas de interés, resulta imposible intentar una descripción CI completa del sistema (Full CI). Con el afán de obtener resultados de alta calidad (incluyendo correlación) en la descripción de un sistema, se pueden tomar las principales contribuciones a la energía de correlación (manteniendo la descripción de la multiplicidad apropiada): se elige un "límite de excitación" del sistema, y con éste se realiza un cálculo tipo CI. Por ejemplo, si se tiene como límite las excitaciones de un único electrón se establece el método CI de excitación sencilla (SCI), si solo se desea incluir las excitaciones dobles, el método establecido es DCI, si se desea incluir hasta la segunda excitación se tiene el modelo SDCI.

Aún cuando la descripción ofrecida por estos métodos puede parecer razonable en un principio, se pueden tener problemas cuando aumenta el número de electrones. Esto se debe a que en la elección del límite de excitación se puede perder una parte importante de la descripción del sistema de estudio.

Para seleccionar adecuadamente el corte en un modelo CI, se deben considerar las características principales de un determinante CI:

- El determinante correspondiente al estado basal contiene la descripción exacta no correlacionada de la energía del sistema.
- Los determinantes que presenten interacciones con estados excitados que difieran en más de dos estados se anulan debido a la ortonormalidad de la función de onda.
- Los estados de excitación simple, por si solos, aportan una contribución muy pequeña a la energía del estado basal. Sin embargo, pueden tener una gran contribución en la descripción de la densidad electrónica, así como en la descripción de otras propiedades monoeléctricas.
- Las excitaciones dobles, son fundamentales en la descripción adecuada de la correlación interelectrónica, además aportan la contribución más importante en la corrección de la energía del estado basal.

Uno de los modelos más comúnmente utilizados bajo el esquema de CI truncado es el SDCI, el cual, describe adecuadamente la densidad electrónica, sin embargo no es confiable la descripción que realiza de la energía de correlación debido a un problema de escalamiento con el número de electrones. Para evitar este problema se utiliza el método DCI, el cual no presenta (en sistemas pequeños), el problema de escalamiento, sin embargo, no describe adecuadamente las propiedades monoeléctricas.

Un caso típico donde se muestra el problema de escalamiento en DCI, se presenta cuando se intenta describir la energía de enlace de una molécula formada por dos fragmentos homogéneos, al describir cada uno de los fragmentos por separado, se están incluyendo las excitaciones dobles, las cuales corresponderían a excitaciones hasta cuádruples en la molécula, debido a esto se observa una deficiencia en la energía de enlace respecto a la suma de las energías de los fragmentos.

Si se analiza rigurosamente el efecto del corte en la descripción de la correlación o en la descripción de la energía de enlace, ningún modelo CI truncado resultaría adecuado para la descripción de sistemas químicos en donde se presente una fragmentación, debido al efecto de escalamiento que se presenta al estudiar los fragmentos por separado del sistema original. Sin embargo en la práctica, se ha observado que al seleccionar modelos truncados en los cuales se incluyen excitaciones hasta de cuarto orden, dan origen a descripciones no afectadas por el escalamiento, si se trabaja con sistemas de hasta 50 electrones.

c) Correcciones cuadráticas a los modelos CI (QCI)^[2, 3]

Debido a que un cálculo CI solo es aplicable a un número muy limitado de sistemas, han surgido diferentes alternativas para estimar adecuadamente los efectos de la correlación interelectrónica, aun cuando no hay un acuerdo para definir las características mínimas que debe cumplir el método. Pople^[4] estableció las condiciones deseables que debe presentar un método para calcular la correlación:

- 1) El método debe ser bien comportado, es decir, debe conducir a una única energía si se parte de diferentes conformaciones, además de presentar una superficie de potencial continua.
- 2) Debe presentar consistencia ante el escalamiento: cuando se trabaje un conjunto de fragmentos moleculares, la suma de las energías de los fragmentos debe coincidir con la energía del sistema completo.
- 3) El método debe dar la energía exacta (FCI), aplicada a un sistema bielectrónico.
- 4) El método debe ser eficiente, y debe poder aplicarse para sistemas y/o bases grandes.
- 5) El método debe predecir propiedades cercanas a las que se obtienen con FCI
- 6) El método debe ser variacional, de esta forma se fija un límite superior a la energía del estado basal, y se asegura una adecuada descripción de la densidad electrónica.

Con base a esta clasificación, se analiza el comportamiento de los principales métodos para el cálculo de la correlación, basados en la función de onda, los inconvenientes que presentan son:

- **Métodos CI truncados:** presentan escalamiento inadecuado, al realizar la corrección Langhoff-Davison^[5] se corrige el escalamiento pero el método deja de ser variacional, además de que se pierde la descripción exacta para el sistema bielectrónico.
- **Métodos perturbativos (MPn):** La principal deficiencia es que no son métodos variacionales, sin embargo, presentan una muy buena descripción (dependiendo del orden de perturbación) del sistema.
- **Métodos "coupled-cluster" (CCA):** no son variacionales, y en ocasiones se presentan problemas de convergencia.

En un intento por conseguir un método que cumpla con todas las características deseables, se propusieron^[2] los métodos cuadráticos de interacción de configuraciones (QCI), los cuales presentan las siguientes características.

A partir del determinante HF ($|\Psi_0\rangle$), y con los operadores de excitación definidos por:

$$\begin{aligned}\hat{T}_1 &= \sum_{ia} a_i^a \hat{p}_i^a \\ \hat{T}_2 &= \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \hat{p}_{ij}^{ab} \\ \hat{T}_3 &= \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} \hat{p}_{ijk}^{abc}\end{aligned}\tag{1.2.4}$$

cuya acción al actuar sobre la función de onda del estado basal es:

$$\begin{aligned}\hat{T}_1|\Psi_0\rangle &= |S\rangle \\ \hat{T}_2|\Psi_0\rangle &= |D\rangle \\ \hat{T}_3|\Psi_0\rangle &= |T\rangle\end{aligned}\tag{1.2.5}$$

y donde los coeficientes a_i^a , se determinan por las proyecciones de las ecuaciones de Schrödinger:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0\tag{1.2.6}$$

$$\langle \Psi_j^a | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0\tag{1.2.7}$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0\tag{1.2.8}$$

y los operadores \hat{p}_i^a son los operadores de permutación.

A partir de estos operadores de excitación, se pueden definir los determinantes excitados para las diferentes metodologías. En el caso de DCI y SDCI se tiene:

$$\Psi_{DCI} = (1 + \hat{T}_2) \Psi_0\tag{1.2.9}$$

$$\Psi_{SDCI} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Psi_0\tag{1.2.10}$$

y en el caso de SDCI la energía de correlación cumple con:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Psi_0 \rangle = E_c\tag{1.2.11}$$

$$\langle \Psi_i^a | \hat{H} | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Psi_0 \rangle = a_i^a E_c\tag{1.2.12}$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Psi_0 \rangle = a_{ij}^{ab} E_c\tag{1.2.13}$$

En las ecuaciones 1.2.11- 1.2.13, se observa el problema de consistencia de tamaños, dado que en el ket, se tienen expresiones cuadráticas para los coeficientes, mientras que en el bra se presentan expresiones lineales. Esta situación, se hace evidente cuando se desea estudiar el caso de la interacción de dos moléculas infinitamente separadas (X, Y), si se desea describir el termino que describe una doble excitación en la molécula X se tiene:

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Psi_0 \rangle = a_{ij}^{ab} (X) [E_c(X) + E_c(Y)] \quad (1.2.14)$$

la segunda contribución al segundo término de esta expresión implica que el coeficiente a_i^a de la molécula X tiene una dependencia no lineal en la energía con la molécula Y.

La manera más simple de corregir este defecto, es la de adicionar términos correctivos a (1.2.11 - 1.2.13) de la forma:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Psi_0 \rangle = E_c \quad (1.2.15)$$

$$\langle \Psi_i^a | \hat{H} | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2) \Psi_0 \rangle = a_i^a E_c \quad (1.2.16)$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_2) \Psi_0 \rangle = a_{ij}^{ab} E_c \quad (1.2.17)$$

Con estas correcciones, se resuelve el problema de consistencia de tamaños. debido a que existe consistencia en la estructura de los coeficientes. Adicionalmente, esta corrección aporta términos correspondientes a excitaciones triples y cuádruples, por lo que aumenta la riqueza descriptiva del método. El modelo basado en estas correcciones, presenta una representación exacta de FCI a segundo orden, y es utilizable en sistemas grandes, siendo además variacional. Debido a que presenta correcciones cuadráticas a CI, se le nombra QCI.

Las ecuaciones 1.2.15- 1.2.17 son la base del método QCISD. El tratamiento seguido con QCISD puede extenderse fácilmente a correcciones de niveles de excitación superiores. Los modelos que surgen de esta técnica de correcciones cuadráticas, adquieren el nombre genérico dependiendo de los niveles de excitación que contemplan. El método más común, debido a las limitaciones computacionales, es QCISD. Por otra parte, la generalización a tercer orden (QCISDT) esta definida por:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Psi_0 \rangle = E_c \quad (1.2.18)$$

$$\langle \Psi_i^a | \hat{H} | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3) \Psi_0 \rangle = a_i^a E_c \quad (1.2.19)$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_2) \Psi_0 \rangle = a_{ij}^{ab} E_c \quad (1.2.20)$$

$$\langle \Psi_{ijk}^{abc} | \hat{H} | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \frac{\hat{T}_2 \hat{T}_2}{\hat{T}_3}) \Psi_0 \rangle = a_{ij}^{ab} E_c \quad (1.2.21)$$

Si se extiende el procedimiento hasta contemplar todas las excitaciones, se recupera la estructura FCI para la función de onda, además, para cada extensión, se cumplen con todas las características deseables a los métodos correlacionados.

Sin embargo, la implementación práctica de los métodos con excitaciones mayores, resulta difícil de manejar a partir del tercer orden, sin embargo, se puede tener una aproximación razonable a estos estados, aplicando un método perturbativo a los resultados obtenidos con QCISD, esto implica hacer la suposición de que los términos del Hamiltoniano \hat{V}_{SD} actuando sobre Ψ_{SD} y Ψ_T son pequeños, asimismo, para los términos correspondientes a las energías de orden superior (en la corrección a la

función de onda), se toman de los eigenvalores HF o de las matrices no perturbadas MPn. Por ejemplo si se parte de SDCI:

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_s^{S,D} a_s \Psi_s \quad (1.2.22)$$

los términos líderes en la corrección a la correlación, debido a las excitaciones triples están dados por:

$$\Delta E_T = \sum_t^T (E_0 - E_t)^{-1} |\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle|^2 = \sum_{su}^{S,D} \sum_t^T (E_0 - E_t)^{-1} a_s \hat{V}_{st} \hat{V}_{tu} a_u \quad (1.2.23)$$

donde $(E_0 - E_t)$, es la energía que incluye las excitaciones triples.

Aun cuando con esta corrección perturbativa se obtienen resultados razonables, el modelo no esta plenamente justificado, dado que en el desarrollo QCISD se están incluyendo algunos términos de corrección a tercer orden, como en el caso del operador $\hat{T}_1 \hat{T}_2$, debido a esto, se puede escribir la corrección a tercer orden para QCISD como:

$$\Delta E_T(\text{QCISD}) = \left[2 \sum_s^S + \sum_s^D \right] \sum_u^D \sum_t^T (E_0 - E_t)^{-1} a_s \hat{V}_{st} \hat{V}_{tu} a_u \quad (1.2.24)$$

Esta metodología de corrección es similar a la aplicada en MP4. Debido a que se parte de QCISD y se agregan perturbativamente las correcciones a tercer orden, el método se denomina QCISD(T), y el esfuerzo de cálculo resulta ser similar al requerido por QCISD.

El método QCISD presenta un error medio de 1.7 mhartree, comparado contra cálculos FCI, mientras que al adicionar la corrección QCISD(T) se tienen errores medios del orden de 0.2 mhartree, es decir, de un esquema de donde se tiene el 87% de la correlación se pasa a un 92% de la correlación^[3].

Capítulo 2:

Métodos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

CONTENIDO DEL CAPÍTULO

| | |
|---|----|
| 1) Los Teoremas de Hohenberg y Kohn | 25 |
| a) La densidad es una variable fundamental. | 25 |
| b) Los funcionales de la densidad cumplen el principio variacional..... | 26 |
| 2) El modelo de Thomas, Fermi y Dirac (TFD) | 27 |
| 3) El Método de Kohn Sham | 28 |
| a) Las ecuaciones generales de Kohn-Sham (KS)..... | 28 |
| b) El modelo de Kohn Sham dependiente del espín. | 31 |
| 4) Modelos para el funcional de intercambio y correlación..... | 34 |
| I) Modelos para la descripción de la contribución de intercambio. | 36 |
| 4.1) Aproximación local a la densidad y el funcional de intercambio local de Slater. | 36 |
| a) Aproximación local a la densidad en el modelo Kohn-Sham..... | 36 |
| b) El modelo de intercambio local de Slater: $X\alpha$ | 37 |
| 4.2) El Modelo de intercambio no local de Becke (B) | 38 |
| II) Modelos para la descripción de la contribución de correlación. | 40 |
| 4.3) El modelo de correlación local de Vosko, Wilk y Nusair (VWN)..... | 40 |
| 4.4) El funcional local de Perdew y Zunger (PL) | 42 |
| a) La corrección por autointeracción (SIC)..... | 43 |
| b) El funcional de Perdew y Zunger (PL) | 45 |
| 4.5) El funcional local de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP) | 46 |
| 4.6) El funcional de correlación no local de Perdew (P86) | 47 |

1) LOS TEOREMAS DE HOHENBERG Y KOHN [6]

a) La densidad es una variable fundamental.

En los métodos tradicionales de la Química Cuántica basados en la solución de la ecuación de Schrödinger, la descripción adecuada de la función de onda del estado basal, así como la obtención de los eigenvalores del espectro energético, están determinados por la minimización de la energía como un funcional de la función de onda ($E[\Psi]$). Para un sistema de N electrones, el potencial externo ($V(r)$) determina la forma del Hamiltoniano y consecuentemente la función de onda, y por tanto la energía, es decir, N y V determinan todas las propiedades del estado basal ($(\hat{V}, n) \Rightarrow (\Psi, E)$):

$$E[\Psi] = T[\Psi] + V[\Psi] + V_{ee}[\Psi] \quad (2.1.1)$$

donde: $T[\Psi]$ es el funcional de la energía cinética, $V[\Psi]$ es el funcional asociado al potencial externo, $V_{ee}[\Psi]$ es el funcional de la interacción interelectrónica.

Para un sistema con un número arbitrario de electrones, la densidad electrónica está dada por la expresión: $\rho[\Psi] = \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 dx_3 \dots dx_N$, como la densidad depende de la función de onda, y ésta a su vez depende del potencial externo, la densidad electrónica del estado basal puede expresarse como un funcional del potencial externo. Por otra parte, se desea demostrar que la condición inversa se cumple unívocamente. Para esto, supóngase que existe un potencial diferente (V'), el cual tiene un estado basal descrito por Ψ' , con la misma densidad $\rho(r)$. Partiendo del principio variacional para la energía, se puede escribir la expresión: $E' = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle$, ó en términos de la densidad electrónica: $E' < E + \int dr (v'(r) - v(r))\rho(r)$, al intercambiar las variables primadas y no primadas se tiene una expresión equivalente: $E < E' + \int dr (v(r) - v'(r))\rho(r)$; si se suman estas dos expresiones, se llega a un absurdo: $E + E' < E' + E$, por lo tanto la suposición inicial es falsa. Esto demuestra que dado un potencial y un número de electrones, solo se puede obtener una única densidad y un único espectro energético. Simultáneamente, dada una densidad de estado basal, ésta corresponde a potencial y un único número de electrones único.

Para el caso de funciones Ψ degeneradas, Levy^[12,15] realiza una extensión a la propuesta original de Hohenberg y Kohn, mediante el método de búsqueda restringida, el cuál garantiza que si la función Ψ describe adecuadamente a la densidad electrónica del estado basal, se puede realizar el proceso de búsqueda del mínimo solo sobre las funciones que describen este estado, por lo que se cumple la condición de densidad única.

b) Los funcionales de la densidad cumplen el principio variacional.

Por los resultados obtenidos en la sección anterior, es claro que la función de onda y la energía pueden expresarse como funcionales de la densidad ($\Psi[\rho]$, $E[\rho]$). En la presente sección se demuestra que existe un principio variacional que caracteriza esta dependencia.

Sea F el funcional universal que describe las contribuciones de la energía cinética y de interacción electrónica:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] = \langle \Psi(r) | T + V_{ee} | \Psi(r) \rangle \quad (2.1.2)$$

al sustituir esta expresión en la ecuación 2.1.1 se tiene:

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int dr v(r)\rho(r) \quad (2.1.3)$$

para lograr cumplir adecuadamente esta relación, se debe considerar que se describe un sistema de N electrones, lo cual impone la restricción:

$$N = N[\rho] = \int dr \rho(r) \quad (2.1.4)$$

Para un sistema de N partículas, la energía asociada a una función de onda arbitraria Ψ' es: $E_v[\Psi'] = \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | T + V_{ee} | \Psi' \rangle$. La energía presenta un mínimo, sólo si se tiene la función de onda del estado basal. Dado que la densidad depende de la función de onda, el principio variacional para la energía puede expresarse en la forma:

$$E_v[\rho'] = E_v[\Psi'] = F[\rho'] + \int dr v(r)\rho'(r) > F[\rho] + \int dr v(r)\rho(r) = E_v[\Psi] = E_v[\rho] \quad (2.1.5)$$

Con esta condición, se establece el principio variacional para la energía, siendo esta un funcional de la densidad.

Para extender el modelo para funciones de onda que no describen el estado basal hay que recurrir al modelo de búsqueda restringida de Levy.

2) EL MODELO DE THOMAS, FERMI Y DIRAC (TFD)

Si se desea estudiar un sistema de N electrones, el cual tiene asociada una energía $E[\rho]$, una función de onda $\Psi(r)$ y una densidad electrónica $\rho(r)$, se debe proceder a minimizar el funcional de la energía.

La aproximación más simple, corresponde al modelo de Thomas-Fermi^[7, 8], en la cual, sólo se considera la interacción coulombica clásica interelectrónica, y se modela a la energía cinética a partir del modelo de gas de electrones no interactuantes:

$$E[\rho]_{TF} = C_F \int dr \rho(r)^{5/3} - Z \int dr \frac{\rho(r)}{r} + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.2.1)$$

donde : $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$

Tomando las ecuaciones anteriores (que no consideran la contribución de intercambio), Dirac^[9] añadió al término de interacción electrón-electrón, la interacción de intercambio para un gas de electrones libres:

$$K_D[\rho] = C_x \int dr \rho(r)^{4/3} \quad (2.2.2)$$

donde $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} = 0.7386$

Por lo tanto el funcional TFD esta descrito por:

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int dr \rho(r)^{5/3} + \int dr v(r)\rho(r) - C_x \int dr \rho(r)^{4/3} \quad (2.2.3)$$

El modelo de TFD presenta limitaciones serias: proporciona una descripción inadecuada de enlaces; no es posible describir aniones con el modelo; los cationes presentan descripciones inadecuadas, debido a que el comportamiento asintótico en la densidad, esta limitado a un valor de corte práctico.

Para lograr eliminar esta discordancia, se ha ampliado el modelo mediante expansión en gradientes de la densidad. Para esta expansión existen diferentes niveles de aproximación, tanto al funcional de intercambio, como para el funcional de energía cinética.

3. EL MÉTODO DE KOHN SHAM ^[10]

a) Las ecuaciones generales de Kohn-Sham (KS).

En la formulación de Kohn-Sham (KS) de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) el funcional de la energía queda descrito como:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int dr \rho(r) v(r) \\ &= \sum_i^N \sum_\sigma \int dr \psi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \psi_i(r) + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int dr \rho(r) v(r) \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

En esta expresión las funciones ψ_i , son las funciones que reproducen el comportamiento exacto de la energía cinética (T_s) de un sistema en que no se presentan interacciones interelectrónicas (sistema no interactuante), pero que tiene una densidad electrónica similar al sistema de estudio. Se puede considerar a cada una de estas funciones, por analogía con HF, como funciones orbitales.

Para encontrar cual es la descripción energética del sistema real, y dadas las características del proceso encontrar la forma de los orbitales canónicos KS del sistema, es necesario realizar una búsqueda del mínimo de la energía aplicando restricciones mediante el lagrangiano:

$$\Omega[\{\psi_i\}] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} \langle \psi_i(x) | \psi_j(x) \rangle \quad (2.3.2)$$

Los valores ϵ_{ij} , son los multiplicadores de Lagrange asociados a la restricción de ortonormalidad de los orbitales:

$$\langle \psi_i(x) | \psi_j(x) \rangle = \delta_{ij} \quad (2.3.3)$$

y la densidad electrónica esta definida por:

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_\sigma |\psi_i(r, \sigma)|^2 \quad (2.3.4)$$

Si se compara el modelo de Kohn-Sham (ecuación 2.3.1) con el funcional universal propuesto por Hohenberg y Kohn (ecuación 2.2.1), se tiene que en el Hamiltoniano correspondiente al sistema no interactuante, no se presentan términos de repulsión electrón-electrón, por lo tanto se tiene que la densidad electrónica que minimiza el funcional, corresponde exactamente con la densidad del estado basal, por lo tanto, es posible encontrar una expresión determinantal para describir la función de onda del estado basal en termino de los orbitales electrónicos:

$$\hat{h}_{\text{eff}} |\psi_i\rangle = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] |\psi_i\rangle = \sum_j^N \epsilon_{ij} |\psi_j\rangle \quad (2.3.5)$$

El Hamiltoniano monoelectrónico efectivo es un operador hermítico, por lo tanto, la matriz de eigenvalores puede diagonalizarse mediante una transformación unitaria. Esta transformación, origina

una invariancia en la descripción de la densidad, de tal manera que los orbitales canónicos de KS están determinados por el sistema de ecuaciones acopladas:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(r)\right]\Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.3.6)$$

La solución a esta ecuación se encuentra iterativamente, y la densidad se obtiene a partir de la ecuación 2.3.1, mientras que la energía total esta dada por:

$$E = \sum_i^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \epsilon_{\text{xc}} - \int dr v_{\text{xc}}(r)\rho(r) \quad (2.3.7)$$

Este esquema de trabajo sugiere que la densidad total del sistema sufre una descomposición¹ para dar origen a los orbitales KS. Si los N orbitales que se encuentran, pertenecen a un espacio de funciones continuo y cuadrado integrable, además de garantizar que la búsqueda variacional en el funcional de la energía, garantizan que la búsqueda en el espacio de las densidades electrónicas, es equivalente a la búsqueda efectuada en el espacio de orbitales $\{\Psi_i\}$.

En este caso el potencial externo asociado a la interacción electrónica puede asociarse a un potencial local efectivo definido como:

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + v_{\text{xc}}(r) \quad (2.3.8)$$

donde: $v_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$.

En el modelo de KS, la descripción de la energía cinética que se obtiene con el funcional $T_s[\rho]$ contiene la mayor parte del termino de la energía cinética completa del sistema ($T[\rho]$), este hecho tiende a simplificar el calculo de la energía, respecto a lo que se realiza con el modelo de Thomas-Fermi, puesto que se puede comenzar con una descripción de un sistema no interactuante para describir la contribución de la energía cinética^[10]. Una complicación que surge en la practica en la descripción de un sistema interactuante, es que esta descripción puede estar muy alejada del comportamiento del sistema no interactuante^[12].

Al comparar las ecuaciones de KS, con las ecuaciones de HF se observan grandes similitudes, con la diferencia, de que en KS se describe un mejor potencial efectivo. El esfuerzo de cálculo en cualquiera de las dos metodologías no muestra diferencias significativas. También se observa que el Hamiltoniano de HF incluye un efecto de intercambio no local, por lo que podría suponerse que las descripciones obtenidas por estos métodos son similares, sin embargo no existe ninguna relación entre las descripciones realizadas por los dos métodos, excepto a nivel cualitativo. La diferencia de mayor peso

¹) En el contexto del presente trabajo, la descomposición hace evidente el mapeo del problema de encontrar la densidad, hacia el problema de encontrar un conjunto de orbitales, con el cual se obtiene la energía del sistema.

entre los dos modelos, es que en el modelo KS es posible incluir todos los efectos de la interacción interelectrónica en el funcional de intercambio y correlación, mientras que en el modelo HF, solo es posible incorporar las contribuciones por intercambio.

Otra de las características importantes del modelo KS, es que es un "modelo abierto", debido a que puede adaptarse a diferentes esquemas de descripción en el funcional de intercambio y correlación, es decir, a una mejor descripción para $E_{xc}[\rho]$ se obtiene una mejor descripción en la densidad electrónica, y en principio si se llega a conocer el funcional $E_{xc}[\rho]$ exacto se tendría la solución definitiva al problema de muchos cuerpos.

Debido a que en la descripción del potencial efectivo no hay dependencia en el espín, las soluciones al problema de eigenvalores de KS presentan una degeneración de orden 2, debida al espín ($\psi_i = \phi_i \sigma_i$); en el caso de tener un número par de electrones resulta que las dos poblaciones de espín son iguales por lo tanto:

$$\rho(r) = 2\rho^\alpha(r) = 2\rho^\beta(r) = 2\sum_i^{N/2} |\phi_i(r)|^2 \quad (2.3.9)$$

En el caso general se debe cumplir:

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \quad (2.3.10)$$

donde ρ^α puede ser distinta de ρ^β , debido a la contribución de al menos un orbital.

Debido a la naturaleza matemática de los orbitales de KS, no es posible obtener una interpretación física simple del significado de las eigenenergías obtenidas, sin embargo, si se tiene una buena descripción de la densidad electrónica, por las características que presentan los funcionales utilizados, y es posible demostrar la equivalencia entre la eigenenergía máxima y el potencial de ionización del sistema.

b) El modelo de Kohn Sham dependiente del espín.

En el caso de un sistema de alta multiplicidad, o que se encuentre inmerso en un campo magnético externo, es necesario incluir la dependencia explícita del espín electrónico. Esta dependencia se observa si se considera que la densidad total puede verse como la suma de las contribuciones por espín ($\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r)$), además es posible definir una nueva variable, que incluya las diferencias entre las contribuciones de espín, la densidad de espín ($\rho_s(r) = \rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)$). Los modelos que incorporan estas contribuciones son conocidos como DFT dependientes del espín (SDFT).

Los modelos estudiados con SDFT, pueden presentar interacciones con campos magnéticos, o no. En ambos casos, los modelos SDFT presentan una mejor descripción para el funcional de intercambio y correlación, el cual es dependiente del espín. Debido a esto los resultados obtenidos en este esquema presentan una mejor descripción en las propiedades de los sistemas físicos reales. En el caso de la interacción con un campo magnético $\mathbf{B}(r)$, el cual interactúa únicamente con los espines del sistema, el Hamiltoniano que describe adecuadamente al sistema está dado por^[13, 14]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i,j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N v(r_i) + 2\mu_e \sum_i^N \mathbf{B}(r) \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.3.11)$$

donde $\mu_e = \frac{e\hbar}{2mc} = 9.27 \times 10^{-21}$ erg / gauss es el magnetón de Bohr y \mathbf{s}_i es el momentum angular de espín; en este caso, no se está considerando la interacción del campo magnético con el momentum angular orbital, ni las interacciones magnéticas interelectrónicas.

La interacción del campo magnético puede incluirse como un término adicional al potencial externo:

$$\hat{V} = \sum_i^N v(r_i) + 2\beta_e \sum_i^N \mathbf{B}(r_i) \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.3.12)$$

Si se definen los operadores de densidad (ρ) y de magnetización (\mathbf{m})

$$\hat{\rho}(r) = \sum_i^N \delta(r - r_i) \quad \rho(r) = \langle \Psi | \hat{\rho}(r) | \Psi \rangle \quad (2.3.13)$$

$$\hat{\mathbf{m}}(r) = -2\beta_e \sum_i^N \mathbf{s}_i \delta(r - r_i) \quad \mathbf{m}(r) = \langle \Psi | \hat{\mathbf{m}}(r) | \Psi \rangle \quad (2.3.14)$$

El valor esperado del potencial externo es:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int dr v(r) \rho(r) - \int dr \mathbf{B}(r) \cdot \mathbf{m}(r) \quad (2.3.15)$$

Si por simplicidad matemática, se considera un campo en la dirección del eje Z, se tiene:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int dr v(r) \rho(r) - \int dr b(r) m(r) \quad (2.3.16)$$

$$\text{donde: } m(r) = -2\beta_e \langle \Psi | \sum_i^N s_{zi} \delta(r - r_i) | \Psi \rangle = \beta_e [\rho^\beta(r) - \rho^\alpha(r)] \quad (2.3.17)$$

También se puede extender la definición del funcional universal mediante el procedimiento de búsqueda restringida de Levy^[15, 16, 17]:

$$\begin{aligned} E_0 &= \text{Min}_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_i^N \hat{v}(r_i) + 2\mu_e \sum_i^N b(r_i) \cdot s_i(r_i) | \Psi \rangle \\ &= \text{Min}_{\rho^\alpha, \rho^\beta} \left\{ \text{Min}_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int dr [v(r)\rho(r) - b(r)m(r)] \right\} \\ &= \text{Min}_{\rho^\alpha, \rho^\beta} \left\{ F[\rho^\alpha, \rho^\beta] + \int dr [(v(r) + \mu_e b(r))\rho^\alpha + (v(r) - \mu_e b(r))\rho^\beta] \right\} \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

donde $F[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \text{Min}_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$

Dado que el funcional universal puede ser descrito mediante las densidades de espín, se plantea que los distintos componentes del funcional presentan la misma dependencia:

$$F[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] + J[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.3.19)$$

Es posible realizar una búsqueda restringida en cada componente del funcional universal, independientemente. En el caso del funcional para la energía cinética para sistemas no interactuantes la expresión resultante es^[18]:

$$T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \text{Min}_{\phi_{i\sigma}} \left\{ \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \langle \phi_{i\sigma} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_{i\sigma} \rangle \right\} \quad (2.3.20)$$

y las densidades dependientes del espín están dadas por:

$$\rho^\alpha(r) = \sum_i n_{i\alpha} |\phi_{i\alpha}|^2 \quad \rho^\beta(r) = \sum_i n_{i\beta} |\phi_{i\beta}|^2 \quad (2.3.21)$$

Asumiendo un nivel de ocupación entero, el funcional de la energía del estado basal, puede escribirse :

$$\begin{aligned} E[\rho^\alpha, \rho^\beta] &= \sum_{i\sigma} \int dr \phi_{i\sigma}^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma} + J[\rho^\alpha + \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \\ &+ \int dr [(v(r) + \mu_e b(r))\rho^\alpha(r) + (v(r) - \mu_e b(r))\rho^\beta(r)] \end{aligned} \quad (2.3.22)$$

Al minimizar la energía con las restricciones de ortonormalidad de los orbitales de KS, se obtienen las ecuaciones que describen los orbitales $\{\phi_{i\sigma}\}$:

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\text{eff}}^\alpha \phi_{i\alpha}(r) &= \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}^\alpha(r) \right] \phi_{i\alpha}(r) = \epsilon_{i\alpha} \phi_{i\alpha}(r) \\ \hat{h}_{\text{eff}}^\beta \phi_{j\beta}(r) &= \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 + v_{\text{eff}}^\beta(r) \right] \phi_{j\beta}(r) = \epsilon_{j\beta} \phi_{j\beta}(r) \end{aligned} \quad (2.3.23)$$

donde los potenciales efectivos son:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{eff}}^{\alpha}(r) &= V(r) + \mu_e b(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\delta \rho^{\alpha}(r)} \\
 V_{\text{eff}}^{\beta}(r) &= V(r) - \mu_e b(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\delta \rho^{\beta}(r)}
 \end{aligned}
 \tag{2.3.24}$$

El término de intercambio y correlación no es conocido, por lo que existen diversos niveles de aproximación, algunos de los cuales se estudiarán más adelante.

Las ventajas que presenta el modelo KS dependiente del espín comparado con el modelo restringido, son:

- La posibilidad de describir la interacción de campos magnéticos con el espín electrónico.

En el caso de no tener campos magnéticos, el modelo presenta una mejor descripción del estado basal.

La descripción de un sistema no restringido, facilita la explicación de fenómenos de autoinducción magnética observada en algunas moléculas^[10], lo cual no es posible explicar en modelos tipo HF.

- Permite realizar estudios en los casos de tener distancias de enlace largas, lo cual permite una mejor descripción en el estudio de trayectorias de reacción.

4) MODELOS PARA EL FUNCIONAL DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN

Para lograr obtener una mejor representación del sistema en la DFT, se emplean funcionales en los cuales el espín es una variable fundamental, para describir las contribuciones de intercambio y correlación. En general se realiza una separación por componentes del espín, tomando como referencia el caso espín restringido^[19].

En el caso de la energía cinética para el modelo KS se tiene:

$$T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha, 0] + T_s[0, \rho^\beta] \quad (2.4.1)$$

$$T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \sum_{i\alpha} n_{i\alpha} \int dr \phi_{i\alpha}^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_{i\alpha}(r) \quad (2.4.2)$$

puesto que se parte una descripción espín restringido:

$$T_s\left[\frac{1}{2}\rho, \frac{1}{2}\rho\right] = T_s\left[\frac{1}{2}\rho, 0\right] + T_s\left[0, \frac{1}{2}\rho\right] = 2T_s\left[\frac{1}{2}\rho, 0\right] \quad (2.4.3)$$

el estado de referencia en este caso quede definido por:

$$T_s^0[\rho] = T_s\left[\frac{1}{2}\rho, \frac{1}{2}\rho\right] \quad (2.4.4)$$

$$T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2} T_s^0[2\rho^\alpha] + \frac{1}{2} T_s^0[2\rho^\beta] \quad (2.4.5)$$

Este estado, corresponde al caso de espines apareados (paramagnético). Para lograr describir adecuadamente, el comportamiento del funcional en el caso espín polarizado se tiene:

$$T_s[\rho] \neq T_s^0\left[\frac{1}{2}\rho, \frac{1}{2}\rho\right] = T_s^0[\rho] \quad (2.4.6)$$

Para describir el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, se asume que se puede realizar una separación en un funcional de intercambio $E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ y en un funcional de correlación $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, esta separación consiste en asignar la contribución conocida al término de intercambio, y tomando en cuenta que se debe cumplir.

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.4.7)$$

el funcional de intercambio, puede definirse mediante el uso de la matriz densidad de primer orden:

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \iint dr dr' \frac{1}{|r-r'|} \left(|\rho_1^{\alpha\alpha}(r, r')|^2 + |\rho_1^{\beta\beta}(r, r')|^2 \right) \quad (2.4.8)$$

donde:

$$\begin{aligned} \rho_1^{\alpha\alpha}(r, r') &= \sum_i n_{i\alpha} \phi_{i\alpha}(r) \phi_{i\alpha}^*(r') \\ \rho_1^{\beta\beta}(r, r') &= \sum_i n_{i\beta} \phi_{i\beta}(r) \phi_{i\beta}^*(r') \end{aligned} \quad (2.4.9)$$

Este modelo está basado en el esquema KS, y puede verse como de una extensión al modelo HF^[12], siguiendo el esquema anteriormente mostrado con el funcional de la energía cinética^[19].

Para encontrar el estado de referencia se tiene:

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2} E_x[\rho^\alpha, \rho^\alpha] + \frac{1}{2} E_x[\rho^\beta, \rho^\beta] = \frac{1}{2} E_x^0[2\rho^\alpha] + \frac{1}{2} E_x^0[2\rho^\beta] \quad (2.4.10)$$

$$E_x^0[\rho] = \frac{1}{2} E_x\left[\frac{1}{2}\rho, \frac{1}{2}\rho\right] \quad (2.4.11)$$

Si se sigue el modelo de aproximación local a la densidad (LDA) propuesto por Dirac, para el funcional de intercambio se obtiene el modelo de aproximación local a la densidad de espín (LSD):

$$E_x^{\text{LSD}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} C_x \int dr \left((\rho^\alpha(r))^{4/3} + (\rho^\beta(r))^{4/3} \right) \quad (2.4.12)$$

Definiendo una cantidad que mida la relación entre las densidades de espín total (*polarización del espín*):

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (2.4.13)$$

se puede reescribir la energía de intercambio como:

$$E_x^{\text{LSD}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2} C_x \int dr \rho^{4/3} \left((1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} \right) = \int dr \rho \varepsilon_x(\rho, \zeta) \quad (2.4.14)$$

$$\varepsilon_x(\rho, \zeta) = \varepsilon_x^0(\rho) + \left[\varepsilon_x^1(\rho) - \varepsilon_x^0(\rho) \right] f(\zeta) \quad (2.4.15)$$

por lo que, el estado de referencia (paramagnético), está definido por:

$$\varepsilon_x^0(\rho) = \varepsilon_x(\rho, 0) = C_x \rho^{1/3} \quad (2.4.16)$$

y el estado excitado en analogía con la teoría de perturbaciones, corresponde al caso espín polarizado (ferromagnético)^[13], y está definido como:

$$\varepsilon_x^1(\rho) = \varepsilon_x(\rho, 1) = 2^{1/3} C_x \rho^{1/3} \quad (2.4.17)$$

El "parámetro perturbativo" está definido por:

$$f(\zeta) = \frac{1}{2} (2^{1/3} - 1)^{-1} \left[(1+\zeta)^{4/3} - (1-\zeta)^{4/3} - 2 \right] \quad (2.4.18)$$

En el caso del funcional de correlación $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, no es posible realizar una partición por espín, dado que existen dependencias en las interacciones electrón-electrón que implican interacciones espín-espín y espín-momentum angular, y esto es debido a la forma del potencial electrónico:

$$V_{ee} = \int dr' \int dr \frac{1}{|r-r'|} \rho_2(r, r') \quad (2.4.19)$$

donde la matriz densidad de segundo orden no dependiente del espín, está definida por:

$$\rho_2(r, r') = \rho_2^{\alpha\alpha}(r, r') + \rho_2^{\alpha\beta}(r, r') + \rho_2^{\beta\alpha}(r, r') + \rho_2^{\beta\beta}(r, r') \quad (2.4.20)$$

Dado que en $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ se incluyen los términos cuánticos de la interacción electrostática, además de los efectos no considerados de correlación interelectrónica y los efectos que en la energía cinética produce la interacción electrónica, no es de sorprender que el funcional de correlación no sea separable por espín, sin embargo es posible aplicar el esquema LSD para $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$:

$$E_c^{\text{LSD}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int dr \rho \varepsilon_c(\rho, \zeta) \quad (2.4.21)$$

I) MODELOS PARA LA DESCRIPCIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DE INTERCAMBIO.

4.1) APROXIMACIÓN LOCAL A LA DENSIDAD Y EL FUNCIONAL DE INTERCAMBIO LOCAL DE SLATER.

a) Aproximación local a la densidad en el modelo Kohn-Sham^[10].

Dentro de los avances en la descripción del funcional de intercambio, se tiene el modelo TFD, y el modelo KS espín polarizado, sin embargo, se observa que estos modelos no son independientes dado que en el esquema KS se reproduce completamente la descripción de la energía cinética ($T_s[\rho]$) del modelo TFD. Para lograr obtener una descripción adecuada para $E_{xc}[\rho]$ se puede partir del modelo LDA:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int dr \epsilon_{xc}(\rho)\rho(r), \quad (2.4.22)$$

el potencial de intercambio y correlación está definido por:

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho(r))}{\delta \rho(r)} \quad (2.4.23)$$

y las ecuaciones KS correspondientes para los orbitales se expresan en la forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int dr \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + v_{xc}^{LDA}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.4.24)$$

De la resolución a la ecuación 2.4.24 se obtiene un mínimo de la energía, bajo el modelo KS-LDA.

Para aplicar este modelo, se supone que el termino de intercambio y correlación para un sistema no uniforme, puede ser obtenido a partir de un sistema uniforme, realizando una partición infinitesimal en microestados uniformes localmente, y posteriormente se realiza una suma sobre todos los microestados para encontrar la contribución total al termino de intercambio.

El funcional $\epsilon_{xc}(\rho)$ puede ser separado en sus componentes de intercambio y de correlación, donde el componente de intercambio resulta ser el proporcional a la corrección de Dirac en TFD:

$$\epsilon_x(\rho) = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (2.4.25)$$

En cuanto a la descripción para la correlación, se tiene que por cálculos Monte Carlo se generó una tabla de valores^[20], los cuales, fueron ajustados para obtener una descripción analítica^[21] de la energía de correlación.

Para lograr aplicar el modelo KS-LDA, y obtener descripciones aceptables del sistema de estudio, es necesario que el sistema real presente una "variación suave" en las densidades, es decir, el modelo sólo es aplicable a modelos cuasihomogéneos en la densidad (sólidos).

b) El modelo de intercambio local de Slater: $X\alpha$

Si se consideran las ecuaciones del modelo HF, se observa que el operador de Fock, resulta ser no local. En busca de simplificar el cálculo, Slater^[22] propuso simplificar el operador de Fock, dándole un carácter local agrupando la contribución no local en el operador de correlación. A este método basado en la distribución de un gas de electrones uniforme se le denomina método $X\alpha$, las ecuaciones que describen al modelo son:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + v_{X\alpha}(r) \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.4.26)$$

$$v_{X\alpha}(r) = -\frac{3}{2} \alpha \left\{ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right\}^{1/3} \quad (2.4.27)$$

donde α , es un parámetro que puede ser ajustado (Slater propone el valor $\alpha=1$). Kohn y Sham^[11] demostraron, que la propuesta de Slater está contenida en el modelo KS-LDA si $\alpha=2/3$, (lo cual, se justifica variacionalmente^[23]) y no se considera la correlación, la expresión correspondiente en termino del funcional de Dirac es:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -K_D[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int dr \rho(r)^{4/3} \quad (2.4.28)$$

$$v_{X\alpha}^{LDA}(r) = -\left\{ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right\}^{1/3} \quad (2.4.29)$$

Dado que α es un parámetro libre, podría presentarse una ambigüedad sobre cual de los valores utilizar. Si se desea describir el potencial de intercambio, se ocupa la parametrización de Slater, si por el contrario se desea evaluar la energía de intercambio para un sistema, se ocupa la parametrización KS. A pesar de que estas parametrizaciones son adecuadas se podrían elegir diferentes valores para obtener mejores descripciones; por ejemplo, para describir cualitativamente el comportamiento de átomos y moléculas se consideran por lo general valores cercanos a $\alpha \approx 0.75$ ^[24, 25].

En el funcional $E_X^{X\alpha}[\rho]$, la correlación no se toma en cuenta, por lo tanto se tiene un funcional únicamente de intercambio descrito por:

$$E_X^{X\alpha-LDA}[\rho] = -\alpha \frac{3}{2} K_D[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int dr \rho(r)^{4/3} \quad (2.4.30)$$

Cuando se aplica este funcional de intercambio en el modelo de KS, el funcional de la energía total difiere de la aplicación del funcional TFD únicamente en la descripción de la energía cinética.

Los modelos basados en $E_X^{X\alpha}[\rho]$, son eficientes en la descripción de la estructura electrónica de sólidos y moléculas. En un esquema LDA- $X\alpha$, se presentan errores del orden de 10% en el intercambio respecto a los valores obtenidos con HF. En los casos en donde los efectos de correlación sean importantes se presentan subestimaciones en el valor de la energía, debido a que en estos casos la contribución por intercambio no es apreciable frente a la contribución por correlación.

Al comparar los resultados obtenidos bajo un esquema KS-LDA se observan mejoras en la descripción del enlace respecto del modelo HF. Asimismo, los defectos encontrados bajo el modelo TFD tienden a desaparecer, si se desea encontrar una mayor precisión en los valores obtenidos es preferible utilizar una dependencia explícita en el espín bajo el esquema KS-LDA

4.2) EL MODELO DE INTERCAMBIO NO LOCAL DE BECKE

(B) [27]

En el modelo LDA el funcional de intercambio para sistemas homogéneos está descrito por:

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \rho_{\sigma}^{4/3} \quad (2.4.31)$$

$$C_x = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (2.4.32)$$

En este funcional se tiene una subestimación promedio de la energía de intercambio del orden del 10%. Se han intentado distintas correcciones al modelo para incluir mejores descripciones de sistemas no homogéneos. Entre las más importantes se encuentran: correcciones por gradientes, parametrizaciones empíricas, y correcciones no locales.

De las correcciones realizadas, buscando simplicidad matemática en las expresiones, destacan las correcciones locales por gradientes (LGC). Estos métodos tienen como única restricción cumplir con el análisis dimensional del problema, y se toma como base la descripción LDA. El esquema general de la técnica LGC está dado por:

$$E_x^{\text{LGC}}[\rho] = E_x^{\text{LDA}}[\rho] - \beta \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \frac{(\nabla \rho_{\sigma})^2}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (2.4.33)$$

dado que β es un parámetro ajustable, los modelos que se basan en la corrección LGC reciben el nombre de modelos $X_{\alpha\beta}$. Estos modelos presentan severas deficiencias, debido a que presentan un comportamiento asintótico incorrecto tanto en los funcionales como en las derivadas funcionales. Además, se presenta una gran ambigüedad para asignar el valor de β . Con el fin de corregir estos problemas, Becke propone una primera corrección semiempírica dada por:

$$E_x^{\text{SE}}[\rho] = E_x^{\text{LDA}}[\rho] - \beta \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + \gamma x_{\sigma}^2} \quad (2.4.34)$$

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (2.4.35)$$

Debido a la existencia del parámetro γ , los métodos que se basan en el modelo semiempírico de Becke se conocen como métodos $X_{\alpha\beta\gamma}$, y presentan un comportamiento dimensionalmente aceptable, un comportamiento asintótico correcto en la densidad electrónica, y el potencial de intercambio no es divergente, pero no presenta el comportamiento esperado. Estos modelos predicen aceptablemente el intercambio a nivel HF cuando los parámetros son ajustados para describir una serie de átomos o moléculas. Cuando el modelo se aplica en un esquema espín polarizado, se observa que las predicciones concuerdan con el experimento.

Desafortunadamente, el modelo $X_{\alpha\beta\gamma}$ no presenta el comportamiento asintótico correcto en la densidad de espín. Para corregir este problema, Becke desarrolla un funcional de intercambio no local, que contiene el comportamiento asintótico correcto en la densidad y la densidad de espín y el potencial de intercambio:

$$E_x^B[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x^{LDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] - \beta \sum_{\sigma} \int dr \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \quad (2.4.36)$$

Este funcional contempla como un caso particular la descripción $X_{\alpha\beta\gamma}$, en el límite en que x_{σ} es pequeño.

El valor del parámetro β se ajusta para reproducir adecuadamente las energías de intercambio HF de los gases nobles. Becke propone un valor de $\beta=0.00042$, con el cuál se presenta un error relativo promedio de 0.11% en la energía de intercambio, en la descripción de los átomos hasta el Zn, y mejores comportamientos asintóticos en las densidades total y de espín.

II) MODELOS PARA LA DESCRIPCIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DE CORRELACIÓN.

4.3) EL MODELO DE CORRELACIÓN LOCAL DE VOSKO, WILK Y NUSAIR (VWN).

Tomando como base los teoremas de Hohenberg y Kohn^[6], y el modelo propuesto por Kohn y Sham^[11] bajo la aproximación LSD, es posible desarrollar la expresión del funcional de intercambio y correlación, en términos de las densidades por espín y sus gradientes:

$$E_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) \mathcal{E}_{xc}(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla \rho^\alpha(r), \nabla \rho^\beta(r)) \quad (2.4.37)$$

Si se considera el término de intercambio descrito mediante el funcional de Dirac dependiente del espín:

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \sum_\sigma \int dr \rho^\sigma(r)^{4/3} \quad (2.4.38)$$

se puede encontrar un funcional para la correlación, tal que, cumpla con la ecuación de Euler-Lagrange para el funcional de intercambio y correlación, del modelo LSD, cuyos multiplicadores son:

$$v_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho^\sigma} = \frac{\delta \int dr [\rho^\alpha + \rho^\beta] \mathcal{E}_{xc}}{\delta \rho^\sigma} = \mathcal{E}_{xc} + [\rho^\alpha + \rho^\beta] \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}}{\delta \rho^\sigma} \quad (2.4.39)$$

Tomando como base los cálculos Monte Carlo de Ceperley-Alder^[20], para gases de electrones homogéneos muy densos y poco densos, Vosko Wilk y Nusair^[21] realizaron un ajuste de parámetros para encontrar una expresión analítica que cumpliera con 2.4.39. Este funcional se puede expresar :

$$\mathcal{E}_c(\rho) = \mathcal{E}_1(\rho^\alpha, \rho^\beta) + \Delta \mathcal{E}_c(r_s, \zeta) \quad (2.4.40)$$

$$\Delta \mathcal{E}_c(r_s, \zeta) = \mathcal{E}_3(\rho^\alpha, \rho^\beta) [f(\zeta) / f''(0)] [1 + \beta_1(r_s) \zeta^4] \quad (2.4.41)$$

$$f(\zeta) = (2^{4/3} - 2)^{-1} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2] \quad (2.4.42)$$

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} \quad (2.4.43)$$

$$\beta_1(r_s) = \left[f''(0) / \mathcal{E}_3(\rho^\alpha, \rho^\beta) \right] \Delta \mathcal{E}_c(r_s, 1) - 1 \quad (2.4.44)$$

$$\Delta \mathcal{E}_c(r_s, 1) = \mathcal{E}_2(\rho^\alpha, \rho^\beta) - \mathcal{E}_1(\rho^\alpha, \rho^\beta) \quad (2.4.45)$$

$$\mathcal{E}_i(\rho^\alpha, \rho^\beta) = A_i \left[\frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x \cdot b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x \cdot b} \right) \right) \right] \quad (2.4.46)$$

$$Q_i = (4c_i - b_i^2)^{1/2} \quad (2.4.47)$$

$$X_i(x) = x^2 + b_i x + c_i \quad (2.4.48)$$

$$x = r_s^{1/2} \quad (2.4.49)$$

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho(r)}{3} \right)^{1/3} \quad (2.4.50)$$

con los valores para los parámetros mostrados en la Tabla 2.1.

| | | |
|-------------------|-------------------|---------------------|
| $A_1=0.0621841$ | $A_2=0.0310907$ | $A_3=-0.033774$ |
| $b_1=3.72744$ | $b_2=7.06042$ | $b_3=1.131071$ |
| $c_1=12.9352$ | $c_2=18.0578$ | $c_3=13.0045$ |
| $x_{01}=-0.10498$ | $x_{02}=-0.32500$ | $x_{03}=-0.0047584$ |

Tabla 2.1 :Parámetros para el funcional VWN

En el esquema de cálculo autoconsistente, se calculan los valores para las densidades de espín, las cuales se utilizan para el cálculo de los potenciales y la energía de intercambio y correlación (2.4.40) mediante el funcional $E_C^{VWN}[\rho]$.

En modelos basados en LSD, por lo general, se tienen sobreestimaciones de la energía de correlación del orden del 100%^[26], mientras que en la energía de intercambio se tiene una subestimación del orden de 10%^[27], a pesar de estas magnitudes de errores relativos, los dos efectos tienden a compensarse y el resultado final es que se tiene una buena descripción de la energía en el sistema de estudio. En el caso de VWN el error promedio en los cálculos es de 1.2ev en la energía total^[28].

Dado que las propiedades dependientes de la geometría del sistema (espectro vibracional), no se ven fuertemente afectados por los errores en el cálculo de la energía, se tiene una muy buena descripción de propiedades geométricas. Desafortunadamente, se obtienen energías de disociación elevadas, por lo cual se hace difícil una interpretación adecuada a las energías de enlace en moléculas, especialmente en la descripción de enlaces de hidrógeno.

4.4) EL FUNCIONAL LOCAL DE PERDEW Y ZUNGER (PL) [18]

En el modelo HF se predicen energías totales con errores relativos muy pequeños, comparado con los valores experimentales de átomos y moléculas, sin embargo, el método tiene sus limitaciones en cuanto el tamaño de las moléculas aumenta, o si se desea realizar un análisis de estructura electrónica en sólidos. Como una alternativa a este tipo de problemas surge la DFT, la cual desde sus inicios en 1930 con TFD, tiene buenas perspectivas de cubrir las deficiencias presentes en el modelo HF.

Debido a que la formulación DFT-KS puede expresarse en términos de ecuaciones monoelectrónicas que incluyen parte de la correlación electrónica, resulta ser una teoría atractiva. Al incluir una descripción dependiente del espín (LSD), las virtudes de los modelos DFT-LSD, se pueden ubicar por el éxito que tienen en la descripción de enlaces moleculares, la evaluación adecuada de propiedades magnéticas, fuerzas de cohesión, y la descripción de fenómenos de superficie en conductores y semiconductores.

Sin embargo, los modelos LSD presentan algunas deficiencias, tales como, el no tratar adecuadamente los efectos de autointeracción, la cual se desvanece conforme se deslocalizan los orbitales moleculares. Los defectos debidos a la autointeracción llevan a una serie de errores sistemáticos que son intrínsecos a los modelos KS-LDA:

Al describir la energética de superficies metálicas y semiconductoras, los modelos LSD subestiman la energía, y en el caso de átomos aislados, presentan una sobrestimación.

Los aniones estables experimentalmente, se predicen inestables.

En el caso de estudios en sólidos, al describir la estructura de bandas se tienen subestimaciones sistemáticas del orden de 40%, y no se tiene una descripción correcta en las eigenenergías del sistema, por lo que resulta complicado establecer una correlación con los resultados experimentales.

Se presentan comportamientos asintóticos incorrectos, lo cual origina descripciones incorrectas de la distribución electrónica en superficies.

Se presentan errores en la descripción de propiedades magnéticas debido a efectos de contaminación de espín en los cálculos.

No se presenta una descripción adecuada en la configuración electrónica de los estados basales en los metales de transición.

a) La corrección por autointeracción (SIC)

En un sistema electrónico, se presenta una interacción electrón-electrón via fuerzas coulombicas. En el modelo HF, se describe adecuadamente esta interacción, es decir no se observan fenómenos de autointeracción, sin embargo, en modelos basados en DFT-LSD, dado de que se parte de una descripción donde no se separan fácilmente los efectos debidos al intercambio, se tiende a incluir efectos de autointeracción electrónica en los funcionales de intercambio y correlación, o en la descripción del potencial de interacción interelectrónico. El valor exacto para el potencial está dado por:

$$V_{ee}[\rho] = 0 \quad (2.4.51)$$

mientras que, en el caso en que se presenta contaminación por autointeracción está dado por:

$$V_{ee}[\rho] \neq 0 \quad (2.4.52)$$

La primera corrección por autointeracción, realizada por Fermi-Amaldi^[31] es

$$V_{ee}^{FA}[\rho] = \frac{1}{2N} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{r_{12}} \quad (2.4.53)$$

Dado que no se conoce el funcional de intercambio y correlación exacto, se trabaja con las aproximaciones:

$$\tilde{V}_{ee}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = J[\rho^\alpha + \rho^\beta] + \tilde{E}_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.4.54)$$

En el caso de LSD para lograr satisfacer la condición de no autointeracción, se debe cumplir :

$$V_{ee}[\rho^\alpha, 0] = J[\rho^\alpha] + E_{xc}[\rho^\alpha, 0] \quad (2.4.55)$$

$$V_{ee}[0, \rho^\beta] = J[\rho^\beta] + E_{xc}[0, \rho^\beta] \quad (2.4.56)$$

y dado que, se conoce el comportamiento exacto de la contribución coulombica clásica se tiene:

$$E_{xc}[\rho^\alpha, 0] = 0 \quad E_{xc}[0, \rho^\beta] = 0 \quad (2.4.57)$$

De estas ecuaciones, es claro que no existe correlación para sistemas monoelectrónicos.

Para eliminar los efectos de autointeracción, Perdew y Zunger proponen una aproximación al funcional de intercambio y correlación, con corrección SIC dada por:

$$\tilde{E}_{xc}^{SIC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \tilde{E}_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] - \sum_{i\sigma} \left(J[\rho_i^\sigma] + \tilde{E}_{xc}[\rho_i^\sigma, 0] \right) \quad (2.4.58)$$

Asociado a este funcional se puede encontrar la expresión correspondiente al potencial de intercambio y correlación (vía la ecuación de Euler-Lagrange):

$$V_{xc}^{SIC, i\sigma}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{SIC}}{\delta \rho_i^\sigma(r)} = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\sigma(r)} - \int dr' \frac{\rho_i^\sigma(r)}{|r-r'|} - \frac{\delta E_{xc}[\rho_i^\sigma, 0]}{\delta \rho_i^\sigma} \quad (2.4.59)$$

por lo que, las ecuaciones para los orbitales KS están dadas por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - v(r) - \beta_e b(r) + \int dr' \frac{v(r')}{|r-r'|} + v_{xc}^{SIC,i\alpha}(r) \right] \phi_{i\alpha}^{SIC}(r) = \epsilon_{i\alpha}^{SIC} \phi_{i\alpha}^{SIC}(r) \quad (2.4.60)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - v(r) - \beta_e b(r) + \int dr' \frac{v(r')}{|r-r'|} + v_{xc}^{SIC,i\beta}(r) \right] \phi_{i\beta}^{SIC}(r) = \epsilon_{i\beta}^{SIC} \phi_{i\beta}^{SIC}(r) \quad (2.4.61)$$

Es claro, que para cada orbital electrónico, existe asociado, un único potencial SIC de intercambio y correlación, lo cual tiene como consecuencia la no ortonormalidad de los orbitales.

De las ventajas que ofrece la corrección SIC las más importantes son^[10, 28]:

Permite obtener valores de la energía más cercanos a los valores experimentales.

Se logra un esquema en el que se pueden separar naturalmente las contribuciones por intercambio y correlación.

Logra una descripción adecuada en aniones.

Se presenta una interpretación adecuada de los eigenvalores, con una excelente correlación con resultados experimentales.

b) El funcional de Perdew y Zunger (PL)

Con afán de corregir los defectos mostrados en el modelo LSD, Perdew y Zunger proponen el funcional de correlación :

$$E_c^{PZ}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int dr \rho \epsilon_c + \int dr B(\rho^\alpha, \rho^\beta) |\nabla \rho|^2 \quad (2.4.62)$$

$$B(\rho^\alpha, \rho^\beta) = C(\rho) \rho^{-4/3} \exp[-b(\rho) \cdot f \cdot |\nabla \rho| \rho^{-7/6}] \cdot d^{-1}(\zeta) \quad (2.4.63)$$

$$C(\rho) = c_1 + \frac{(c_2 + c_3 r_s + c_4 r_s^2)}{(1 + c_5 r_s + c_6 r_s^2 + c_7 r_s^3)} \quad (2.4.64)$$

$$b(\rho) = (9\pi)^{1/6} \frac{(c_1 + c_2)}{C(\rho)} \quad (2.4.65)$$

$$d(\zeta) = 2^{1/3} \left\{ \left(\frac{1+\zeta}{2} \right)^{5/3} + \left(\frac{1-\zeta}{2} \right)^{5/3} \right\}^{1/2} \quad (2.4.66)$$

$$\epsilon_i(\rho) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\gamma_i}{1 + \beta_i^1 r_s^{1/2} + \beta_i^2 r_s} & r_s \geq 1 \\ A_i \ln(r_s) + B_i + C_i r_s \ln(r_s) + D_i r_s & r_s < 1 \end{array} \right\} \quad (2.4.67)$$

$$f(\zeta) = (2^{4/3} - 2)^{-1} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2] \quad (2.4.68)$$

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} \quad (2.4.69)$$

con los valores para los parámetros mostrados en la Tabla 2.2.

| | | |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| $c_1=1.667 \times 10^{-3}$ | $\gamma_1=-0.1423$ | $\gamma_2=-0.0843$ |
| $c_2=2.568 \times 10^{-3}$ | $B_1^1=1.0529$ | $B_2^1=1.3981$ |
| $c_3=2.3266 \times 10^{-2}$ | $B_2^1=0.3334$ | $B_2^2=0.2611$ |
| $c_4=7.389 \times 10^{-6}$ | $A^1=0.0311$ | $A^2=0.01555$ |
| $c_5=8.723$ | $B_1=-0.048$ | $B_2=-0.0296$ |
| $c_6=0.472$ | $C_1=0.0020$ | $C_2=0.0007$ |
| $c_7=7.389 \times 10^{-2}$ | $D_1=-0.0116$ | $D_2=-0.0048$ |

Tabla 2.2: Los parámetros del funcional Perdew Zunger de correlación.

Los errores del funcional PL, son del orden de 2% (1.14ev)^[28], y tienden a reproducir con gran precisión los valores de Ceperley-Alder^[20], presentan la misma tendencia que los valores VWN^[21], además se corrigen los errores presentados por el efecto de autointeracción, corrigiendo los defectos encontrados en LSD.

4.5) EL FUNCIONAL LOCAL DE CORRELACIÓN DE LEE, YANG Y PARR (LYP)^[29]

Considerando el desarrollo en la energía de correlación, Colle-Salvetti^[30] desarrollan un modelo para expresar esta en términos de la matriz densidad de segundo orden:

$$E_c = -4a \int dr \frac{\rho_{HF}^2(r,r)}{\rho(r)} \left[\frac{1 + b_p(r)^{-8/3} \left[\nabla_{s=0}^2 \rho_{HF}^2(r,s) \right]}{1 + d_p(r)^{-1/3}} e^{-c_p(r)^{-1/3}} \right] \quad (2.4.70)$$

donde r, s son las coordenadas internas y $a=0.04918$, $b=0.132$, $c=0.2533$, $d=0.349$, son los parámetros ajustados para reproducir el comportamiento HF para el helio.

El modelo surge de un análisis teórico, en el cual utiliza a la matriz densidad de segundo orden como la variable fundamental en la descripción de la correlación, y ofrece buenos resultados en la predicción de energías de correlación en átomos y moléculas.

Extendiendo el modelo Lee, Yang y Parr proponen incluir la corrección local de Weizsacker a la energía cinética (t_w). Para el caso espín restringido se tiene:

$$E_c = -a \int dr \left[\frac{\rho(r) - b_p(r)^{-2/3} [t_{HF}(r) - 2t_w(r)] e^{-c_p(r)^{-1/3}}}{1 + d_p(r)^{-1/3}} \right] \quad (2.4.71)$$

y para el caso espín polarizado:

$$E_c = -a \int dr \left[\frac{\rho(r) - b_p(r)^{-5/3} [\rho^\alpha(r) t_{HF}^\alpha(r) + \rho^\beta(r) t_{HF}^\beta(r) - \rho(r) t_w(r)] e^{-c_p(r)^{-1/3}}}{1 + d_p(r)^{-1/3}} \right] \quad (2.4.72)$$

Dado que en las ecuaciones 2.4.71, 2.4.72, sólo aparecen cantidades dependientes de la estructura de los orbitales HF, es posible adaptar las ecuaciones para los orbitales KS, para de esta forma, tener un funcional de correlación dependiente de la densidad:

$$E_c^{LYP}[\rho] = -a \int dr \frac{1}{1 + d_p^{-1/3}} \left[\rho + b_p^{-2/3} \left[C_{xp}^{-5/3} - 2T_w + \left(\frac{1}{9} T_w + \frac{1}{18} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c_p(r)^{-1/3}} \right] \quad (2.4.73)$$

$$E_c^{LYP}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = -a \int dr \frac{\gamma(r)}{1 + d_p^{-1/3}} \left\{ \rho + 2b_p^{-5/3} \left(2^{2/3} C_F \rho_\alpha^{2/3} + 2^{2/3} C_F \rho_\beta^{2/3} - \rho t_w + \frac{1}{9} (\rho_\alpha t_w^\alpha + \rho_\beta t_w^\beta) + \frac{1}{18} (\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta) \right) \right\} e^{-c_p^{1/3}} \quad (2.4.74)$$

$$\gamma(r) = 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2(r) - \rho_\beta^2(r)}{\rho(r)^2} \right] \quad (2.4.75)$$

Como las ecuaciones que describen al funcional LYP contienen una corrección a segundo orden en la energía cinética, se corrige la descripción del funcional de correlación, obteniéndose errores del orden del 2% (1.32ev)^[28] comparados con los valores generados^[20]. Dentro de las ventajas que presenta el funcional $E_c^{LYP}[\rho]$ se tiene que es un método fácilmente implementable, y resulta altamente eficiente debido a que presenta un esquema de cálculo simple.

4.6) EL FUNCIONAL DE CORRELACIÓN NO LOCAL DE PERDEW (P86) [26]

Si se toma como base la descripción de la correlación en el modelo LSD:

$$E_C^{\text{LSD}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int dr \rho(r) \epsilon_C(\rho^\alpha, \rho^\beta) \quad (2.4.76)$$

se tiene que las energías de correlación generalmente presentan una sobrestimación del 100% del valor. Si por el contrario, se trabaja por una aproximación por expansión de gradientes, se tienen errores en el signo de la energía.

Para generar un modelo que describa adecuadamente la energía de correlación en átomos y moléculas, Langreth-Mehl (LM)^[32] desarrollaron un funcional de correlación, basado en una expansión en gradientes generalizada. El funcional LM está dado por:

$$E_C^{\text{LM}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int dr \rho \epsilon_C^{\text{RPA}}(\rho^\alpha, \rho^\beta) + 0.004282 \int dr \left[d^{-1} e^{-F} |\nabla \rho|^2 \rho^{-4/3} + 9f^2 2^{-1/3} \left(|\nabla \rho^\alpha|^2 \rho_\alpha^{-4/3} + |\nabla \rho^\beta|^2 \rho_\beta^{-4/3} \right) \right] \quad (2.4.77)$$

$$F = 1.745f |\nabla \rho| \rho^{-7/6} \quad (2.4.78)$$

$$d = 2^{1/3} \left[\left(\frac{1+\zeta}{2} \right)^{5/3} + \left(\frac{1-\zeta}{2} \right)^{5/3} \right]^{1/2} \quad (2.4.79)$$

con $f=0.15$.

La descripción que se obtiene con el funcional de LM no resulta completamente correcto. En la región de los núcleos atómicos no se cumple la condición de cusp, además de que el comportamiento en la vecindad de los núcleos resulta incorrecto. Debido a esto, aún cuando el modelo sirve para predecir el comportamiento energético de un sistema, el comportamiento de la densidad electrónica no es correcto, por lo que no se puede realizar un estudio adecuado de enlaces.

Simultáneamente, en el modelo LM no existe una separación natural entre las contribuciones de intercambio y correlación. La separación se realiza como un artificio matemático y por lo tanto no tiene la información adecuada. Esto ocasiona una sobrestimación de la contribución de intercambio.

En un intento por corregir los defectos presentes en el modelo LM, Perdew propone un funcional de correlación no local que describe adecuadamente la región nuclear. Además reproduce los valores obtenidos por Ceperley-Alder^[20] y la corrección local PL (Sección 4.4). Esta propuesta consiste en una corrección por gradientes, por lo cual se obtiene el funcional:

$$E_C^{\text{P}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int dr \epsilon_C^{\text{LSD}}(\rho^\alpha, \rho^\beta) + \int dr d^{-1} e^{-\Phi} C(n) |\nabla \rho|^2 \rho^{-4/3} \quad (2.4.80)$$

$$\Phi = 1.745 \tilde{f} \frac{C(\infty)}{C(n)} |\nabla \rho| \rho^{-7/6} \quad (2.4.81)$$

$$C(n) = 0.001667 + \frac{0.002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2}{1 + \gamma r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3} \quad (2.4.82)$$

$$n = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{1/3} \quad (2.4.83)$$

donde los parámetros toman los siguientes valores: $\alpha=0.023266$, $\beta=7.389 \times 10^{-6}$, $\gamma=8.723$, $\delta=0.472$, $f=0.111$; los cuales fueron obtenidos por un ajuste para la descripción del átomo de neón.

El funcional P86 predice razonablemente bien (errores menores a 1% equivalente a 1.2eV^[28]) la energía de correlación, para sistemas que presentan una variación suave en la densidad, por lo que puede ser utilizado en la descripción de átomos, moléculas y superficies metálicas. Presenta una descripción adecuada para las regiones de enlace, describe adecuadamente las densidades electrónicas. Además el funcional es fácilmente adaptable para trabajar con diferentes aproximaciones en el funcional de intercambio.

Capítulo 3:

Reactividad Química desde el punto de vista de DFT

CONTENIDO DEL CAPÍTULO

| | |
|---|----|
| 1) Los coeficientes de respuesta en DFT..... | 50 |
| 2) El cálculo del potencial químico y el potencial de espín | 53 |
| 3) Cálculo de las durezas y las funciones de Fukui..... | 56 |

1) LOS COEFICIENTES DE RESPUESTA EN DFT

Para realizar un estudio teórico de la reactividad química es indispensable conocer los parámetros que miden la respuesta del sistema ante algún cambio externo. Estos parámetros pueden ser propiedades tales como la electronegatividad, la dureza, la blandura, y la naturaleza de los orbitales de frontera.

Algunos de estos criterios de reactividad química resultan ser variables naturales en DFT; se obtienen de manera natural mediante las derivadas de la energía, y debido a esto se les cataloga como potenciales y coeficientes de respuesta del sistema (por analogía con la termodinámica).

Para lograr obtener una descripción adecuada de un sistema químico, es recomendable el uso de DFT dependiente del espín. En este contexto, las variables naturales con las que se trabaja son las densidades de carga y de espín. Sin embargo, se puede realizar un cambio de variable para expresar a la densidad total y la densidad de espín como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\alpha}(\vec{r}) + \rho_{\beta}(\vec{r}) \quad (3.1.1)$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \rho_{\alpha}(\vec{r}) - \rho_{\beta}(\vec{r}) \quad (3.1.2)$$

Las densidades de carga y de espín, están sujetas a las restricciones:

$$\int d\vec{r} \rho_{\alpha}(\vec{r}) = N_{\alpha} \quad \int d\vec{r} \rho_{\beta}(\vec{r}) = N_{\beta} \quad (3.1.3)$$

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N_{\alpha} + N_{\beta} = N \quad (3.1.4)$$

$$\int d\vec{r} \rho_s(\vec{r}) = N_{\alpha} - N_{\beta} = N_s \quad (3.1.5)$$

De esta manera, el funcional de la energía en presencia de un campo magnético es:

$$E[\rho, \rho_s, v, B] = F[\rho, \rho_s] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) - \mu_B \int d\vec{r} B(\vec{r}) \rho_s(\vec{r}) \quad (3.1.6)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr.

Si se consideran las restricciones impuestas (3.1.4, 3.1.5) para minimizar la energía se tienen los multiplicadores de Lagrange:

$$\mu_N = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{\rho_s, v, B} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.1.7)$$

$$\mu_s = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho_s(\vec{r})} \right)_{\rho_s, v, B} = -\mu_B B(\vec{r}) + \frac{\delta F}{\delta \rho_s(\vec{r})} \quad (3.1.8)$$

De esta forma, μ_N , representa el potencial químico restringido (y el negativo de la electronegatividad), y describe la tendencia de un sistema para aceptar o ceder electrones. Por otra parte, μ_s se denomina potencial de espín, y describe la tendencia de un sistema a cambiar la polarización del espín

(multiplicidad). Estas dos cantidades son de carácter global, dado que describen una propiedad de todo el sistema.

El potencial de espín es una propiedad interesante desde el punto de vista de la reactividad química. Para un número total de electrones fijo, se pueden obtener diferentes estados de valencia del sistema cambiando la polarización del espín, es decir, el potencial de espín es una medida de la tendencia de un sistema a cambiar su estado de valencia.

Al considerar la variación de la energía, a partir de los funcionales que cumplen la ecuación 3.1.6 se tiene:

$$dE = \int dr \delta \rho \left(\frac{\delta E}{\delta \rho} \right)_{\rho_s, v, B} + \int dr \delta \rho_s \left(\frac{\delta E}{\delta \rho_s} \right)_{\rho, v, B} + \int dr \delta v \left(\frac{\delta E}{\delta v} \right)_{\rho_s, \rho, B} + \int dr \delta B \left(\frac{\delta E}{\delta B} \right)_{\rho_s, v, \rho} \quad (3.1.9)$$

Por comparación con 3.1.6, sustituyendo en 3.1.7, 3.1.8, y tomando en cuenta que el potencial químico y el potencial de espín son constantes, se puede reescribir la diferencial de la energía como:

$$dE = \mu_N dN + \mu_s dN_s + \int dr \delta v \rho - \mu_B \int dr \delta B \rho_s \quad (3.1.10)$$

Si se considera que la energía es un funcional del número de electrones, el número de espín, el potencial externo y el campo magnético, se tiene que la diferencial de la energía está dada por:

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right)_{N_s, v, B} dN + \left(\frac{\delta E}{\delta N_s} \right)_{N, v, B} dN_s + \int dr \delta v \rho - \mu_B \int dr \delta B \rho_s \quad (3.1.11)$$

Comparando con 3.1.10, se tienen las definiciones para el potencial químico y el potencial de espín:

$$\mu_N = \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right)_{N_s, v, B} \quad \mu_s = \left(\frac{\delta E}{\delta N_s} \right)_{N, v, B} \quad (3.1.12)$$

Con el afán de encontrar cuales son las principales contribuciones al potencial químico y al potencial de espín se escriben las diferenciales de éstos:

$$d\mu_N = \eta_{NN} dN + \eta_{Ns} dN_s + \int dr \delta v f_{NN}(r) - \mu_B \int dr \delta B f_{sN}(r) \quad (3.1.13)$$

$$d\mu_s = \eta_{sN} dN + \eta_{ss} dN_s + \int dr \delta v f_{Ns}(r) - \mu_B \int dr \delta B f_{ss}(r) \quad (3.1.14)$$

donde:

$$\eta_{NN} = \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta N} \right)_{N_s, v, B} = \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right)_{N_s, v, B} \quad (3.1.15)$$

$$\eta_{Ns} = \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta N_s} \right)_{N, v, B} = \left(\frac{\delta \mu_s}{\delta N} \right)_{N_s, v, B} = \eta_{sN} = \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N \delta N_s} \right)_{v, B} \quad (3.1.16)$$

$$\eta_{ss} = \left(\frac{\delta \mu_s}{\delta N_s} \right)_{N, v, B} = \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N_s^2} \right)_{N, v, B} \quad (3.1.17)$$

$$f_{NN}(r) = \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta v(r)} \right)_{N,N_s,B} = \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right)_{N_s,v,B} \quad (3.1.18)$$

$$f_{sN}(r) = -\frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta B(r)} \right)_{N,N_s,v} = \left(\frac{\delta \rho_s(r)}{\delta N} \right)_{N_s,v,B} \quad (3.1.19)$$

$$f_{Ns}(r) = \left(\frac{\delta \mu_s}{\delta v(r)} \right)_{N,N_s,B} = \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta N_s} \right)_{N,v,B} \quad (3.1.20)$$

$$f_{ss}(r) = -\frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\delta \mu_s}{\delta B(r)} \right)_{N,N_s,v} = \left(\frac{\delta \rho_s(r)}{\delta N_s} \right)_{N,v,B} \quad (3.1.21)$$

Las ecuaciones 3.1.18 a 3.1.21 representan algunas de las relaciones de Maxwell asociadas a la ecuación 3.1.10.

El coeficiente de respuesta η_{NN} , tiene el significado físico de la dureza, η_{ss} es la dureza de espín, y η_{Ns} mide las variaciones del potencial químico respecto al cambio en el número de espín, o la variación del potencial de espín respecto al número de electrones; f_{NN} , f_{Ns} , f_{sN} y f_{ss} , son las funciones generalizadas de Fukui.

El potencial químico, el potencial de espín, la dureza, η_{Ns} y la dureza de espín, son parámetros globales que permiten describir las propiedades de un sistema como un todo, mientras que las funciones generalizadas de Fukui, por ser funciones de la posición, son parámetros locales que permiten realizar un análisis en cada punto del espacio.

La función f_{NN} , se utiliza en el estudio de polarizabilidades eléctricas, así como para realizar un análisis del comportamiento de las blanduras locales. La función f_{ss} , se utiliza para estudios de susceptibilidad magnética y de blanduras de espín. La función f_{Ns} esta asociada con la redistribución de la carga cuando se modifica la polarización del espín. La función f_{sN} contempla la redistribución del espín por efecto de una transferencia de carga, ha sido utilizada para explicar fenómenos de quimisorción y catálisis^[34].

2) EL CÁLCULO DEL POTENCIAL QUÍMICO Y EL POTENCIAL DE ESPÍN

En DFT, el modelo que más ampliamente se ha utilizado, en estudios de reactividad química, es el modelo de KS. En este método la densidad electrónica esta definida por:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_i n_{i\sigma} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (3.1.22)$$

y la energía, en ausencia de campos magnéticos, puede expresarse como:

$$E[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = T_S[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] + V_{ee}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] + \int dr v(r) \rho(r) \quad (3.1.23)$$

$$\text{con: } T_S[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int dr \phi_{i\sigma}^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_{i\sigma}(r) \quad (3.1.24)$$

La minimización de la energía, 3.1.23, sujeta a las restricciones de ortonormalidad de las funciones $\{\phi_{i\sigma}\}$ da origen a las ecuaciones de Euler:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + v_{\text{eff}}^{\sigma}(r) \right\} \phi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(r) \quad (3.1.25)$$

y utilizando 3.1.22-3.1.24 se encuentran los valores para la densidad y la energía.

Para el cálculo del potencial químico y el potencial de espín, se puede recurrir al hecho de que el orbital más alto ocupado en KS espín restringido, es equivalente al potencial químico^[35]. Sin embargo se debe considerar la dirección del cambio y las variables que permanecen constantes durante el mismo. De esta manera, el potencial químico queda descrito por:

$$\begin{aligned} \mu_N \equiv \left[\frac{\delta E[\{n_i\}, \{\phi_i\}]}{\delta N} \right]_{N_s, v(r)} &= \sum_{i\sigma} \left(\frac{\delta E}{\delta n_{i\sigma}} \right)_{\{\phi_i\}} \left(\frac{\delta n_{i\sigma}}{\delta N} \right)_{N_s, v} \\ &+ \sum_{i\sigma} \int dr \left(\frac{\delta E}{\delta \phi_{i\sigma}(r)} \right)_{\{n_i\}} \left(\frac{\delta \phi_{i\sigma}}{\delta N} \right)_{N_s, v} \end{aligned} \quad (3.1.26)$$

Debido a que la naturaleza de DFT implica que sólo es posible describir adecuadamente el estado basal, la expresión 3.1.26 debe evaluarse en el estado basal, para el proceso que se desea estudiar. Mediante la aplicación del teorema de Janak^[37] en las derivadas de la energía y el uso de los multiplicadores de Lagrange, la expresión para el potencial químico se reduce a:

$$\mu_N = \sum_{i\sigma} \epsilon_{i\sigma} \left(\frac{\delta n_{i\sigma}}{\delta N} \right)_{N_s, v} \quad ; \quad (3.1.27)$$

De manera similar el potencial de espín puede escribirse como:

$$\mu_S = \sum_{i\sigma} \epsilon_{i\sigma} \left(\frac{\delta n_{i\sigma}}{\delta N_S} \right)_{N, v} \quad (3.1.28)$$

Si se consideran todos los casos posibles de transferencia de carga o cambio de multiplicidad, se tiene que solo se presentan cambios en dos orbitales, por lo tanto:

$$\mu_N = \varepsilon_{i\alpha} \left(\frac{\delta n_{i\alpha}}{\delta N} \right)_{N_S, v(r)} + \varepsilon_{j\beta} \left(\frac{\delta n_{j\beta}}{\delta N} \right)_{N_S, v(r)} \quad (3.1.29)$$

$$\mu_S = \varepsilon_{i\alpha} \left(\frac{\delta n_{i\alpha}}{\delta N_S} \right)_{N, v(r)} + \varepsilon_{j\beta} \left(\frac{\delta n_{j\beta}}{\delta N_S} \right)_{N, v(r)} \quad (3.1.30)$$

Como se ha demostrado que^[36]:

$$\left(\frac{\delta n_{i\alpha}}{\delta N} \right)_{N_S} = \left(\frac{\delta n_{j\beta}}{\delta N} \right)_{N_S} = \frac{1}{2} \quad \left(\frac{\delta n_{i\alpha}}{\delta N_S} \right)_N = - \left(\frac{\delta n_{j\beta}}{\delta N_S} \right)_N = \frac{1}{2} \quad (3.1.31)$$

entonces el potencial químico y el potencial de espín pueden expresarse como:

$$\mu_N = \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right)_{N_S} = \frac{1}{2} [\varepsilon_{i\alpha} + \varepsilon_{j\beta}] \quad (3.1.32)$$

$$\mu_S = \left(\frac{\delta E}{\delta N_S} \right)_N = \frac{1}{2} [\varepsilon_{i\alpha} - \varepsilon_{j\beta}] \quad (3.1.33)$$

Donde los orbitales implicados en las expresiones 3.1.29-3.1.33 son los orbitales de frontera del sistema^[35] (HOMO y LUMO, para cada espín).

Si se considera un proceso de transferencia de carga con número de espín fijo, el potencial químico del sistema está dado por:

1) Para el sistema que acepta carga ($\Delta N > 0$)

$$\mu_N^+ = \frac{1}{2} [\varepsilon_{LUMO\alpha} + \varepsilon_{LUMO\beta}] \quad (3.1.34)$$

2) Para el sistema que cede carga ($\Delta N < 0$)

$$\mu_N^- = \frac{1}{2} [\varepsilon_{HOMO\alpha} + \varepsilon_{HOMO\beta}] \quad (3.1.35)$$

3) Para el sistema que redistribuye su carga

$$\mu_N^0 = \frac{1}{2} [\mu_N^- + \mu_N^-] \quad (3.1.36)$$

Por otra parte, para un proceso donde únicamente se observa un cambio de multiplicidad se tiene:

1) Para el sistema que aumenta su multiplicidad. ($\Delta N_s > 0$)

$$\mu_s = \frac{1}{2} [\epsilon_{\text{LUMO}_\alpha} - \epsilon_{\text{HOMO}_\beta}] \quad (3.1.37)$$

2) Para el sistema que disminuye su multiplicidad. ($\Delta N_s < 0$)

$$\mu_s = \frac{1}{2} [\epsilon_{\text{HOMO}_\alpha} - \epsilon_{\text{LUMO}_\beta}] \quad (3.1.38)$$

3) Para el sistema que no, altera su multiplicidad, al redistribuir la carga.

$$\mu_s^0 = \frac{1}{2} [\mu_s^+ + \mu_s^-] \quad (3.1.39)$$

El conjunto de ecuaciones 3.1.34-3.1.39, indica que para obtener los potenciales químico y de espín basta conocer los eigenvalores para los estados HOMO y LUMO en cada espín.

3) CÁLCULO DE LAS DUREZAS Y LAS FUNCIONES DE FUKUI

Al contrario que el potencial de espín o el potencial químico, para los cuales se conoce una expresión analítica exacta, no es sencillo obtener una expresión exacta para las cantidades que involucren una segunda derivada funcional de la energía. Fundamentalmente por el desconocimiento del funcional exacto, y el hecho que hay que tomar en que el número de electrones, es una variable discreta. Debido a esto, no es sencillo obtener una dependencia analítica.

Con el fin de obtener una expresión satisfactoria de estas cantidades, se realiza una aproximación por diferencias finitas.

En el caso de las cantidades asociadas a la dureza (η_{NN} , η_{Ns} , η_{ss}), se debe considerar la direccionalidad del proceso, obteniendo de esta forma el coeficiente de respuesta del sistema.

$$\eta_{NN}^+ = \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta N} \right)_{N_s} \equiv \frac{(\mu_N^{N+\Delta N} - \mu_N^N)}{\Delta N} \quad \eta_{NN}^- = \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta N} \right)_{N_s} \equiv \frac{(\mu_N^{N-\Delta N} - \mu_N^N)}{\Delta N} \quad (3.1.40)$$

$$\eta_{NN}^0 = \frac{1}{2} [\eta_{NN}^+ + \eta_{NN}^-] \quad (3.1.41)$$

$$\eta_{Ns}^+ = \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta N_s} \right)_N \equiv \frac{(\mu_N^{N_s+\Delta N_s} - \mu_N^{N_s})}{\Delta N_s} \quad (3.1.42)$$

$$\eta_{Ns}^0 = \frac{1}{2} [\eta_{Ns}^+ + \eta_{Ns}^-] \quad (3.1.43)$$

$$\eta_{ss}^+ = \left(\frac{\delta \mu_s}{\delta N_s} \right)_N \equiv \frac{(\mu_s^{N_s+\Delta N_s} - \mu_s^{N_s})}{\Delta N_s} \quad (3.1.44)$$

$$\eta_{ss}^0 = \frac{1}{2} [\eta_{ss}^+ + \eta_{ss}^-] \quad (3.1.45)$$

Para obtener las funciones de Fukui se realiza un proceso similar al que se realiza para calcular las durezas, de esta manera una primera aproximación se obtiene considerando las diferencias entre las densidades del sistema. Considerando las especies involucradas en cada estado del proceso:

$$f_{NN}^+ \equiv \frac{(\rho_{N,1} - \rho_N)}{\Delta N} \quad f_{NN}^- \equiv \frac{(\rho_N - \rho_{N-1})}{\Delta N} \quad (3.1.46)$$

$$f_{NN}^0 = \frac{1}{2} [f_{NN}^+ + f_{NN}^-] \quad (3.1.47)$$

$$f_{Ns}^+ \equiv \frac{(\rho_{M_{alta}} - \rho_{M_{baja}})}{\Delta N_s} \quad f_{Ns}^- \equiv \frac{(\rho_{M_{baja}} - \rho_{M_{alta}})}{\Delta N_s} \quad (3.1.48)$$

$$f_{Ns}^0 = \frac{1}{2} [f_{Ns}^+ + f_{Ns}^-] \quad (3.1.49)$$

$$f_{sN} \equiv \frac{(\rho_{sN \cdot 1} - \rho_{sN})}{\Delta N} \quad f_{sN} \equiv \frac{(\rho_{sN} - \rho_{sN \cdot 1})}{\Delta N} \quad (3.1.50)$$

$$f_{sN}^0 = \frac{1}{2} [f_{sN}^+ + f_{sN}^-] \quad (3.1.51)$$

$$f_{ss} \equiv \frac{(\rho_{sM_{alta}} - \rho_{sM_{baja}})}{\Delta N_s} \quad f_{ss} \equiv \frac{(\rho_{sM_{baja}} - \rho_{sM_{alta}})}{\Delta N_s} \quad (3.1.52)$$

$$f_{ss}^0 = \frac{1}{2} [f_{ss}^+ + f_{ss}^-] \quad (3.1.53)$$

En una segunda aproximación el cambio en la densidad total se sustituye por las densidades de los orbitales de frontera correspondientes. Esta aproximación, dadas sus características es llamada aproximación de "Core Congelado".

Si se extiende el tratamiento propuesto por Yang, Parr y Pucci^[38] al caso espín polarizado se obtienen las relaciones :

1) Dado un sistema con N_s constante

➤ para un aumento de carga se tiene ($\Delta N_\alpha = \Delta N_\beta = 1$):

$$\rho_\alpha^+ = \rho_\alpha + [\phi_{LUMO\alpha}]^2 \quad \rho_\beta^+ = \rho_\beta + [\phi_{LUMO\beta}]^2 \quad (3.1.54)$$

➤ para una disminución de carga ($\Delta N_\alpha = \Delta N_\beta = -1$):

$$\rho_\alpha^- = \rho_\alpha - [\phi_{LUMO\alpha}]^2 \quad \rho_\beta^- = \rho_\beta - [\phi_{LUMO\beta}]^2 \quad (3.1.55)$$

➤ para un sistema que redistribuye la carga:

$$\rho_\sigma^0 = \rho_\sigma + \frac{1}{2} [\rho_\sigma^{HOMO} + \rho_\sigma^{LUMO}] \quad (3.1.56)$$

2) Dado un sistema con N constante

➤ para un aumento de multiplicidad se tiene ($\Delta N_\alpha = -\Delta N_\beta = 1$):

$$\rho_\alpha^+ = \rho_\alpha + [\phi_{LUMO\alpha}]^2 \quad \rho_\beta^- = \rho_\beta - [\phi_{HOMO\beta}]^2 \quad (3.1.57)$$

➤ para una disminución de multiplicidad ($\Delta N_\alpha = -\Delta N_\beta = -1$):

$$\rho_\alpha^- = \rho_\alpha - [\phi_{HOMO\alpha}]^2 \quad \rho_\beta^+ = \rho_\beta + [\phi_{LUMO\beta}]^2 \quad (3.1.58)$$

➤ para un sistema que redistribuye la polarización de espín:

$$\rho_{\sigma}^0 = \rho_{\sigma} + \frac{1}{2} [\rho_{\sigma}^+ + \rho_{\sigma}^-] \quad (3.1.59)$$

Con el conjunto de ecuaciones 3.1.54 - 3.1.59, se puede proceder al cálculo de las expresiones para las funciones generalizadas de Fukui:

$$f_{NN}^+ \equiv \frac{1}{2} [|\phi_{LUMO\alpha}|^2 + |\phi_{LUMO\beta}|^2] \quad (3.1.60)$$

$$f_{NN}^- \equiv \frac{1}{2} [|\phi_{HOMO\alpha}|^2 + |\phi_{HOMO\beta}|^2] \quad (3.1.61)$$

$$f_{sN}^+ \equiv \frac{1}{2} [|\phi_{LUMO\alpha}|^2 - |\phi_{LUMO\beta}|^2] \quad (3.1.62)$$

$$f_{sN}^- \equiv \frac{1}{2} [|\phi_{HOMO\alpha}|^2 - |\phi_{HOMO\beta}|^2] \quad (3.1.63)$$

$$f_{Ns}^+ \equiv \frac{1}{2} [|\phi_{LUMO\alpha}|^2 - |\phi_{HOMO\beta}|^2] \quad (3.1.64)$$

$$f_{Ns}^- \equiv \frac{1}{2} [|\phi_{HOMO\alpha}|^2 - |\phi_{LUMO\beta}|^2] \quad (3.1.65)$$

$$f_{ss}^+ \equiv \frac{1}{2} [|\phi_{LUMO\alpha}|^2 + |\phi_{HOMO\beta}|^2] \quad (3.1.66)$$

$$f_{ss}^- \equiv \frac{1}{2} [|\phi_{HOMO\alpha}|^2 + |\phi_{LUMO\beta}|^2] \quad (3.1.67)$$

las funciones promedio, f_{AB}^0 , se calculan mediante el promedio de las derivadas direccionales, f_{AB}^+ , f_{AB}^- . En esta aproximación se satisfacen las condiciones:

$$f_{Ns}^0 \equiv f_{sN}^0 \quad f_{ss}^0 \equiv f_{NN}^0 \quad (3.1.68)$$

Capítulo 4:

El Potencial de Espín, la Dureza de Espín y la función generalizada de Fukui en la transición entre estados de diferente multiplicidad.

CONTENIDO DEL CAPÍTULO

| | |
|--|----|
| 1) Fundamentos | 60 |
| 2) El Gap de espín en la familia de los halocarbonos. | 62 |
| 3) El Gap de espín en los derivados del Tetrametiletileno (TME) | 79 |
| 4) El caso Gap de espín en el radical Li-Si. | 83 |
| 5) Conclusiones del estudio local del proceso de cambio de multiplicidad | 92 |

1) FUNDAMENTOS

Existen diversos sistemas químicos donde el efecto del espín electrónico resulta crucial para describir adecuadamente la reactividad. En este caso se encuentran los sistemas que reaccionan mediante la formación de radicales libres y los sistemas en los que es posible obtener reacciones fotoquímicas y termoquímicas. Asimismo los efectos de cambio en el espín se presentan en reacciones de transferencia de carga y en las que se presenta el fenómeno de fragmentación.

En general, un cambio en la multiplicidad de un sistema químico va acompañado de un cambio en la geometría. Con la finalidad de distinguir los efectos producidos debido a un cambio en la multiplicidad y la geometría, una reacción se puede dividir en etapas que transcurren manteniendo fija alguna de estas contribuciones. Esta partición está representada esquemáticamente en la Figura 4.1.

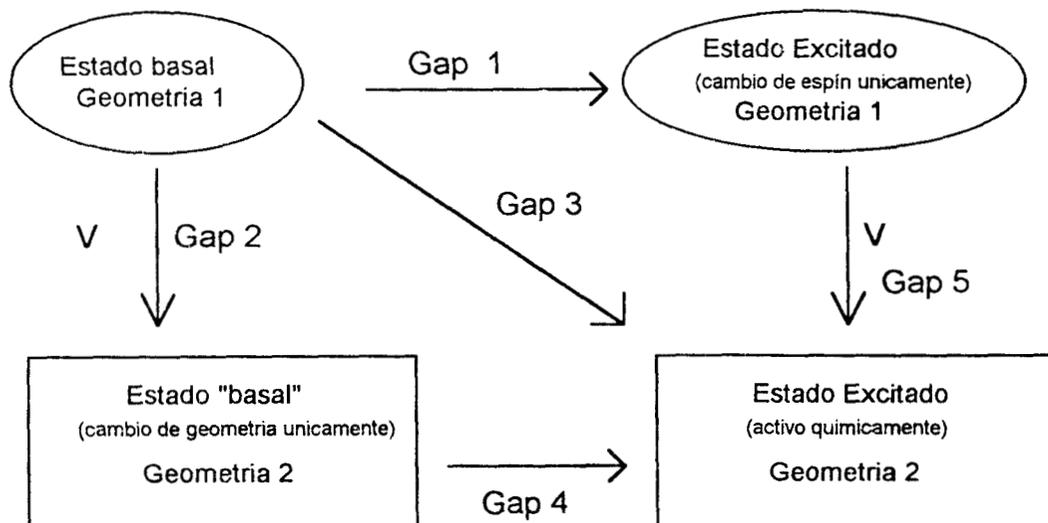


Figura 4.1: Representación esquemática de los posibles estados involucrados en la reacción de cambio en la multiplicidad. A partir del estado basal (Geometría 1) el sistema puede: a) únicamente cambiar su multiplicidad (Gap 1, Gap 4). b) Cambiar su geometría (Gap 2, Gap 5). c) Cambiar su geometría y su multiplicidad simultáneamente (Gap 3).

En el esquema mostrado en la Figura 4.1 se pueden identificar distintos tipos de procesos. Para una transición electrónica de un estado de multiplicidad inicial (S_i), a un estado excitado de diferente multiplicidad (S_f), manteniendo constante el potencial externo, (geometría g_i), se obtiene un Gap de espín no adiabático, conocido como vertical, correspondiente al Gap 1 de la figura, definido por: $\Delta E_{\text{Gap1}} = \Delta E_{\text{vert}} = E(S_f, g_i) - E(S_i, g_i)$. Por otra parte, si adicionalmente partiendo de este último estado, se presenta un cambio en la geometría de la molécula (g_f), el Gap de espín para este proceso adiabático, queda definido por $\Delta E_{\text{Gap3}} = \Delta E_{\text{adiab}} = E(S_f, g_f) - E(S_i, g_i)$.

Cuando no se consideran los efectos debidos a las modificaciones en el potencial externo, los Gaps de espín están relacionados con los coeficientes de respuesta μ_s , η_{ss} . Esta relación puede establecerse mediante un desarrollo en series de la energía alrededor del estado basal, con respecto número de espín ($N_s = N_\alpha - N_\beta$).

$$\Delta E = \left(\frac{\delta E}{\delta N_s} \right) \Delta N_s + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N_s^2} \right) \Delta N_s^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\delta^3 E}{\delta N_s^3} \right) \Delta N_s^3 + \dots \quad (4.1)$$

De acuerdo a las definiciones del capítulo anterior, para las derivadas de la energía se puede observar que si esta serie se corta en la aproximación a primer orden, el único término que se considera es el de la contribución del potencial de espín:

$$\Delta E \cong \mu_s \Delta N_s \quad (4.2)$$

y en la aproximación a segundo orden, se incluye un término relacionado con la dureza de espín:

$$\Delta E_{st} \cong \mu_s \Delta N_s + \frac{1}{2} \eta_{ss} (\Delta N_s)^2 \quad (4.3)$$

Hay que hacer notar que estas ecuaciones sólo tienen valides en el estado basal.

En este trabajo se analiza el desempeño de las aproximaciones al Gap de espín, dadas por la ecuación 4.1, a primer y segundo orden, en la descripción de las transiciones verticales en moléculas, y al comparar con los resultados previamente obtenidos (teórica y experimentalmente) para la transición adiabática, y comparando con los cálculos realizados en este trabajo, se puede estimar la contribución debida al cambio de geometría en el proceso adiabático. Para empezar se analizo el comportamiento del Gap de espín no adiabático para una muestra de halocarbonos. De los resultados más importantes obtenidos en este estudio destaca la concordancia en las tendencias que se presentan en el cálculo del Gap de espín adiabático calculado con los diferentes funcionales de intercambio y correlación, y los resultados experimentales. Incluso en algunos casos se logran predicciones cuantitativas aceptables. De estos resultados, surge la necesidad de explorar la aplicabilidad de las ecuaciones 4.2, 4.3 en moléculas que presentan Gaps de espín adiabáticos pequeños, y en moléculas que presentan estados basales diferentes a triplete, por este motivo se estudian las moléculas derivadas del tetrametiletileno y el radical molecular Li-Si. Asimismo se presenta un estudio a nivel local, donde se analiza la función generalizada de Fukui $f_{NS}(\vec{r})$. De los funcionales de intercambio y correlación más ampliamente utilizados, se desea determinar cual es el que produce mejores resultados en la descripción de la transición entre estados de diferente multiplicidad. Por este motivo se realiza el estudio del cálculo del Gap de espín vertical, como de la función de Fukui de espín $f_{NS}(\vec{r})$.

2) EL GAP DE ESPÍN EN LA FAMILIA DE LOS HALOCARBENOS.

La familia de los halocarbonos, son sistemas en los cuales se han realizado estudios experimentales y teóricos (CI, MP4, LCGTO-LSD...) para determinar el Gap de espín adiabático^[75, 76, 77]. Asimismo, estos sistemas permiten realizar un estudio comparativo con los diversos funcionales que se pueden utilizar en un estudio DFT. Debido a que estos resultados se obtienen con menor esfuerzo computacional, las predicciones compararse con los resultados previamente obtenidos (Tabla 4.1, Figura 4.2).

| Molécula | Ref. (kcal/mol) |
|----------|--------------------|
| C H H | -9.71* |
| C H I | 0.77 |
| C I I | 3.78 |
| C H Br | 4.03 |
| C H Cl | 6.39* |
| C Br I | 7.80 |
| C Cl I | 11.10 |
| C Br Br | 12.48 |
| C H F | 15.83* |
| C Cl Br | 16.12 |
| C Cl Cl | 20.44* |
| C F I | 25.46 |
| C F Br | 31.89 |
| C F Cl | 37.09 |
| C F F | 56.43* |

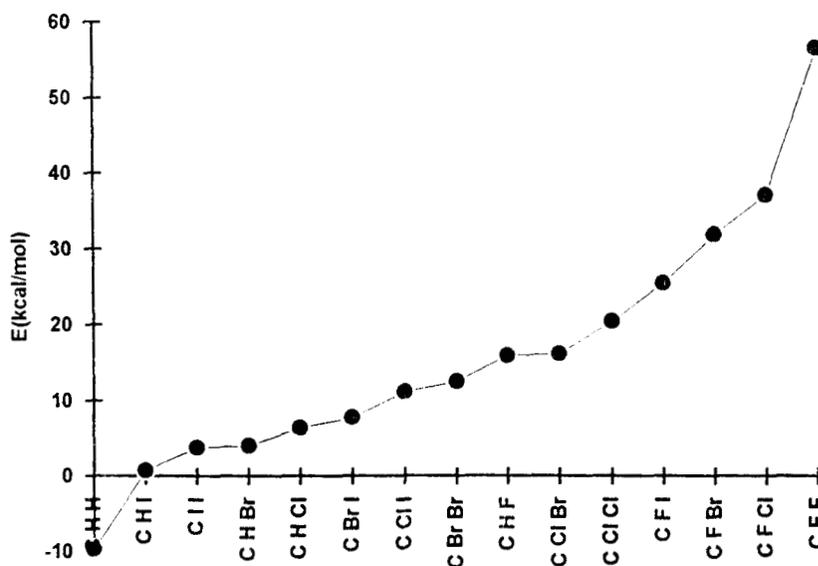


Tabla 4.1: El Gap de espín en halocarbonos.

Figura 4.2. Tendencia del Gap de espín adiabático en halocarbonos.

*Resultado experimental

El estudio realizado en este trabajo contempla los funcionales más representativos. De esta manera se seleccionaron los siguientes funcionales (descritos con anterioridad en el capítulo 2):

a) Para la contribución de correlación:

- Correlación local de Vosko, Wilk y Nusair (**VWN**)
- Correlación local Perdew Zunger (**PL**)
- Correlación no local Perdew (**P86**)
- Correlación no local Lee Yang Parr (**LYP**)

b) Para la contribución de intercambio:

- Intercambio local de Slater con el parámetro $\alpha=2/3$ (Parametrización Slater : **S**)
- Intercambio local de Slater con el parámetro $\alpha=.7$ (Parametrización **X α**)
- Intercambio no local de Becke (**B**)

Con estas contribuciones se presentan los funcionales que más comúnmente se utilizan como aproximación al funcional de intercambio y correlación: **VWN**, **S-VWN**, **X α -P86**, **S-P86**, **B-LYP**, **B-PL**, **B-P86**. Similarmente se pueden estudiar los funcionales híbridos, los cuales son una combinación lineal de estas contribuciones. En el presente trabajo se consideran los funcionales híbridos: **B h&h**, que considera la contribución de intercambio como un promedio de los modelos **HF**, **S** y **B**, con correlación **VWN** y el funcional **B h&h LYP** el cual toma como aproximación a la correlación el funcional **LYP**.

Para lograr realizar el estudio de los funcionales mencionados se utiliza el programa **Gaussian 92 DFT^[70] (G92dft)**. Para poder describir adecuadamente a toda la familia de halocarbenos es necesario utilizar una base poco común: **LANL2DZ^[78, 79, 80]**. Esta base permite calcular aceptablemente diferencias de energía entre diferentes estados de un mismo sistema, aunque no es posible realizar una comparación de las energías totales de los distintos sistemas debido a la presencia pseudopotenciales en la construcción de la base, de lo que resulta un reescalamiento que aparece en el cálculo de la energía de cada sistema. Los resultados obtenidos con esta base se muestran en la **Tabla 4.2** y en la **Figura 4.3**.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1º orden (Ecuación 4.2) (kcal/mol) | 2º orden (Ecuación 4.3) (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado Gap 5 (kcal/mol) |
|----------|---------------------|--|--|---------------------|-----------------------------------|
| C H H | -9.2435 | 3.601 | -22.9543 | -20.8382 | 11.5947 |
| C H I | 8.7445 | 16.0831 | -3.6866 | -2.0870 | 10.8315 |
| C H Br | 8.7820 | 18.0848 | -2.1492 | -0.3736 | 9.1556 |
| C H Cl | 12.9873 | 19.3587 | -1.3241 | 0.6595 | 12.3278 |
| C H F | 13.8748 | 24.4917 | 3.7933 | 6.5254 | 7.3494 |
| C I I | 20.2279 | 26.9453 | 10.2002 | 12.1056 | 8.1222 |
| C Br I | 22.7239 | 30.2899 | 13.1306 | 15.0755 | 7.6484 |
| C Cl I | 25.1490 | 32.8376 | 15.3238 | 17.1061 | 8.0430 |
| C Br Br | 26.1820 | 34.3373 | 16.5223 | 18.4417 | 7.7403 |
| C Cl Br | 28.1115 | 37.4686 | 18.9351 | 20.7308 | 7.3808 |
| C Cl Cl | 31.3128 | 41.1019 | 21.3949 | 23.2515 | 8.0613 |
| C F I | 33.0739 | 47.8822 | 24.4541 | 26.6534 | 6.4204 |
| C F Br | 37.9893 | 47.1260 | 29.1070 | 31.2150 | 6.7744 |
| C F Cl | 41.7790 | 52.4221 | 32.4140 | 34.4902 | 7.2888 |
| C F F | 55.8261 | 68.4864 | 46.1910 | 48.2789 | 7.5472 |

Tabla 4.2: El Gap de espín en halocarbenos utilizando G92dft HF LANL2DZ.

Tomando en cuenta que la predicción que se puede realizar del Gap de espín vertical proviene de la descripción obtenida de la ecuación 4.2 se decidió tomar estos valores como referencia para obtener los gráficos representados en este trabajo, y considerando el sentido de la transición el Gap de espín se calcula con la ecuación 3.1.37. De esta manera en el eje de las abscisas se consideran los valores obtenidos de esta expresión, mientras en el eje de las ordenadas se presenta el resto de los resultados que se tienen para la estimación del Gap de espín.

Los resultados obtenidos de esta manera, presentan una relativamente alta correlación entre los resultados calculados para el Gap adiabático (Gap 3) y los resultados de referencia (0.9368), se observa que la aproximación a segundo orden del Gap es cercano a los resultados experimentales; asimismo, se observa la similitud de los valores del Gap vertical (Gap 1) con los obtenidos con la aproximación a primer (0.9926) y segundo orden (0.9906), y entre los Gaps calculados (0.9974).

Gap de espín en halocarbonos
G92DFT HF LANL2DZ

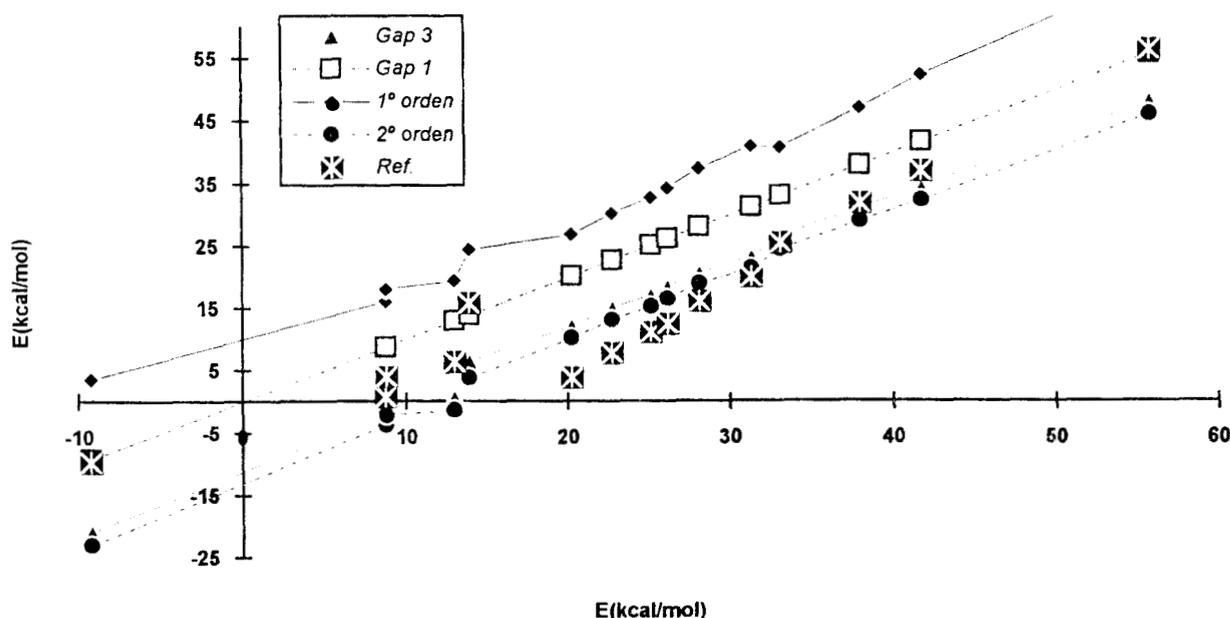


Figura 4.3: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft HF LANL2DZ.

Aún cuando la tendencia de los resultados obtenidos con esta base es adecuada, no se presenta una buena calidad descriptiva a nivel cuantitativo, posiblemente debido a la falta de correlación presentada por el método HF y las descripción producida por la base empleada. Con el objeto de aclarar cual de los fenómenos es el más relevante en la descripción del Gap de espín, se emplea un funcional correlacionado (VWN) con dos distintas bases, con lo cual se logra una mejor descripción de toda la familia de halocarbonos, el programa empleado es Demon(1992)^[71], con la bases estándar del programa (VWN(1)): (41) para H, (7111/411/1*) para C y F, (73111/611/11*) para Cl, (7111/411/1*) para Br y (633321/53321/531*) para I con las bases auxiliares: (3,1;3,1), (4,4;4,4), (5,4;5,4), (5,5;5,5) y (5,5;5,5) respectivamente. Con objeto de mejorar la descripción de los resultados anteriores se utiliza la base extendida (VWN(2)): (41/1) para H, (711/411/1*) para C, (6311/311/1) para F, (7321/621/1*) para Cl, (63321/5321*/41+) para Br y (633321*/53321/531*) para I, con las bases auxiliares (5,1;5,1), (5,2;5,2), (5,2;5,2), (5,4;5,4), (5,1;5,1), (5,5;5,5), (5,5;5,5). Los resultados se muestran en las Tablas 4.3,4.4 y las Figuras 4.4,4.5.

| Molécula (VWN(1)) | Gap 3 (kcal/mol) | 1º orden (kcal/mol) | 2º orden (kcal/mol) |
|-------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| CHH | -14.9357 | 13.6402 | 16.2059 |
| CHI | 2.2966 | 20.3538 | 0.373 |
| CHCl | 3.2566 | 22.4050 | 1.2109 |
| CHBr | 3.7669 | 22.2133 | 1.5276 |
| CClI | 10.7195 | 32.1374 | 14.2139 |
| CHF | 10.9957 | 30.9329 | 8.4894 |
| CI I | 12.0334 | 26.8153 | 10.3286 |
| CBr I | 14.9178 | 30.6857 | 13.3818 |
| CBrBr | 18.3537 | 35.2074 | 16.7694 |
| CClBr | 19.0974 | 37.0462 | 17.7869 |
| CClCl | 20.1389 | 39.0243 | 18.8306 |
| CFI | 28.4276 | 44.7913 | 26.1635 |
| CFBr | 33.2269 | 52.1086 | 31.3947 |
| CFCl | 35.3288 | 55.8582 | 33.5364 |
| CFE | 53.9168 | 77.0419 | 51.8301 |

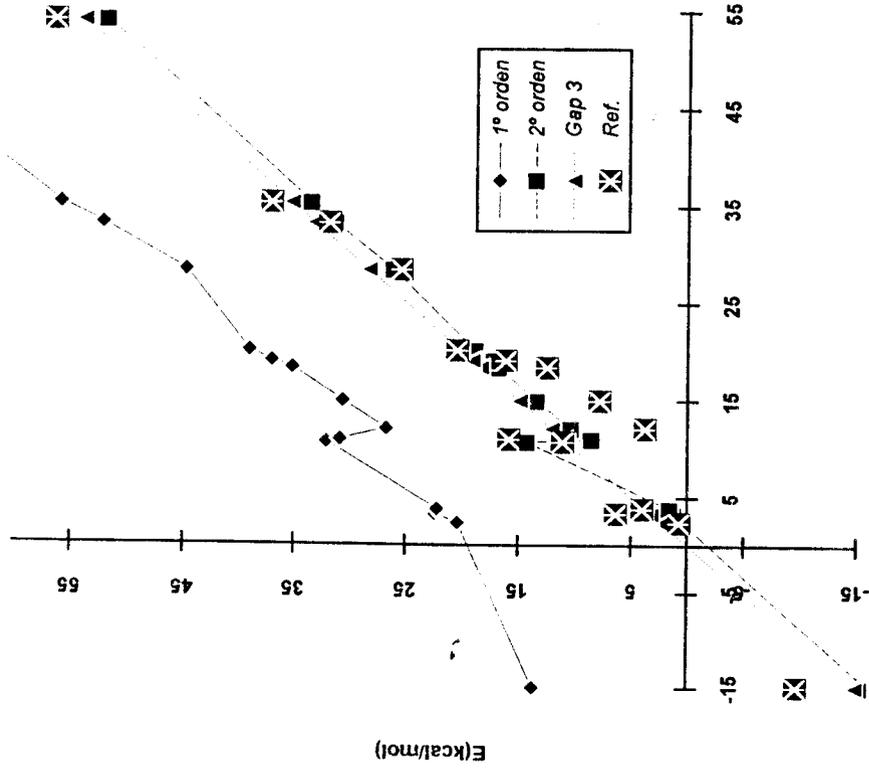
| Molécula (VWN(2)) | Gap 1 (kcal/mol) | 1º orden (kcal/mol) | 2º orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|-------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|-----------------------|
| CHH | -1.8084 | 15.1211 | -21.9740 | -13.4873 | 11.5788 |
| CHI | 11.7703 | 21.8119 | 1.0911 | 3.1275 | 8.6429 |
| CHCl | 11.9437 | 23.3495 | 1.3737 | 3.7076 | 8.2361 |
| CHBr | 12.6257 | 23.6030 | 2.0941 | 4.4072 | 8.2185 |
| CHF | 18.2757 | 31.7739 | 8.9714 | 11.7494 | 6.5263 |
| CI I | 19.4476 | 27.3521 | 10.4041 | 12.5028 | 6.9448 |
| CClBr | 22.4423 | 37.4659 | 17.7474 | 19.4374 | 3.0049 |
| CClI | 23.3376 | 32.5335 | 14.2084 | 15.9280 | 7.4096 |
| CBrBr | 26.0812 | 35.6324 | 16.7248 | 18.6408 | 7.4404 |
| CBr I | 27.1713 | 31.1096 | 13.4038 | 15.3215 | 11.8498 |
| CClCl | 28.5175 | 39.4885 | 18.8173 | 20.3746 | 8.1429 |
| CFI | 35.9475 | 45.4859 | 26.6257 | 29.1284 | 6.8191 |
| CFCl | 40.2573 | 56.2188 | 34.0223 | 36.0762 | 4.1811 |
| CFBr | 41.1889 | 52.6855 | 31.8736 | 33.9721 | 7.2168 |
| CFE | 61.8626 | 78.1953 | 53.0319 | 54.9096 | 6.9530 |

Tablas 4.3.4.4: El Gap de espín halocarbonos utilizando Demon (VWN(1), (VWN(2))

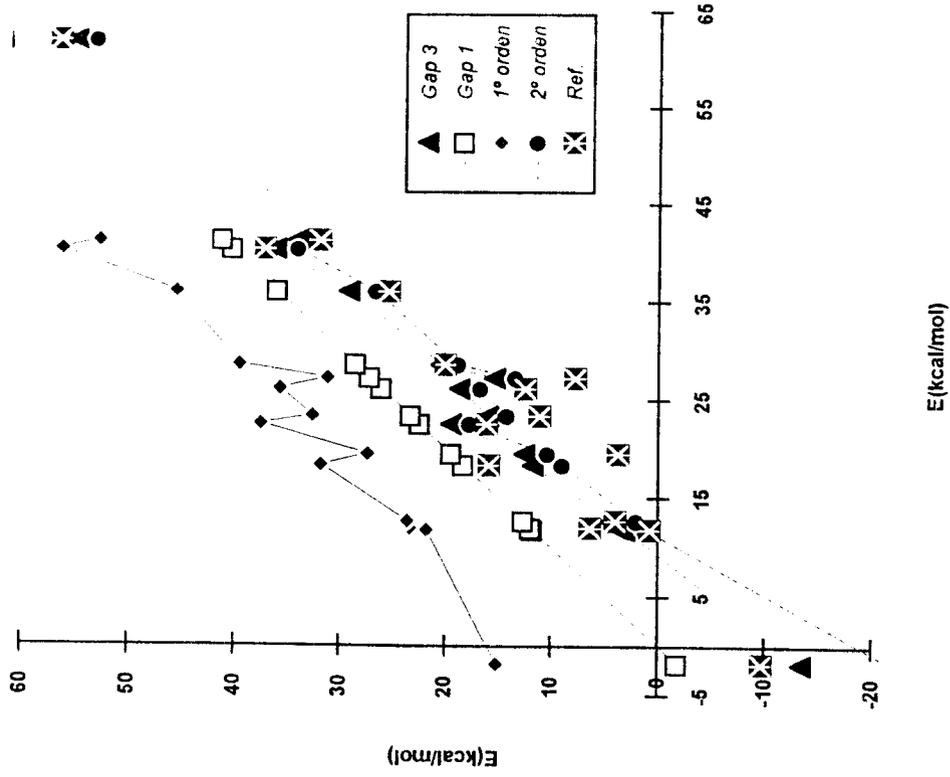
De los resultados obtenidos se observa que aún ante el cambio de base existe suficiente evidencia para dar una correlación aceptable entre los resultados calculados para el Gap 3 y los de referencia (0.9691 y 0.9605), esto se debe a la importancia que el término de intercambio y correlación tiene en la descripción completa del sistema. De los resultados obtenidos tanto con HF como con VWN, se observa que sin importar la base se tiende a comportamientos energéticos similares, con diferencias pequeñas entre los valores calculados, debidas a la calidad de la base empleada.

Con el objeto de lograr minimizar los efectos debidos a la base, y al empleo de diferentes metodologías, además de obtener resultados confiables (conteniendo efectos de relajación en los orbitales, para el cálculo de la energía), se decidió emplear G92dft, con la base 6-31G*. Al utilizar esta base no es posible realizar el estudio con toda la familia de halocarbonos (debido a que no todos los átomos están parametrizados), sin embargo, los halocarbonos que se pueden estudiar resultan ser los compuestos con los cuales se cuenta con el resultado experimental. Esta situación, en este caso, resulta ser una gran ventaja debido a que se pueden contrastar los resultados obtenidos mediante el cálculo de las diferentes aproximaciones empleadas para calcular el Gap de espín con resultados experimentales. Otra de las ventajas que permite esta base es la comparación cualitativa de la cantidad de información que contienen los distintos funcionales empleados. Dado que el comportamiento esperado del Gap de espín no debe sufrir grandes modificaciones, tal como se ha visto con el presente estudio, es posible especular que los resultados obtenidos con esta base sean fácilmente extrapolables a los resultados obtenidos con cualquier otra base.

Gap de espín en halocarbenos
Demon VWN(1)



Gap de espín en halocarbenos
Demon VWN(2)



Figuras 4.4.4.5: El Gap de espín en halocarbenos utilizando Demon.

Para establecer un punto de comparación en común con los diferentes funcionales empleados, es necesario cuantificar los efectos que el termino de intercambio y correlación inducen en el comportamiento del Gap de espín. La mejor manera de establecer esta comparación es utilizando el método HF, con la desventaja de que no es posible analizar la contribución por correlación. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en la Tabla 4.5 y la Figura 4.6.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1° orden (kcal/mol) | 2° orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| C H Cl | 11.8174 | 22.3331 | 0.5648 | 2.9924 | 8.8247 |
| C H F | 19.7188 | 31.7206 | 9.5005 | 12.7481 | 6.9717 |
| C H H | 21.3320 | 13.4475 | 18.0660 | 15.3521 | 5.9797 |
| C Cl Cl | 29.0686 | 39.0813 | 18.4268 | 19.9873 | 9.1013 |
| C F Cl | 45.8152 | 57.3795 | 34.9397 | 37.0906 | 8.7246 |
| C F F | 64.4369 | 78.4952 | 53.0967 | 56.2342 | 8.2024 |

Tabla 4.5: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft HF 6-31G*

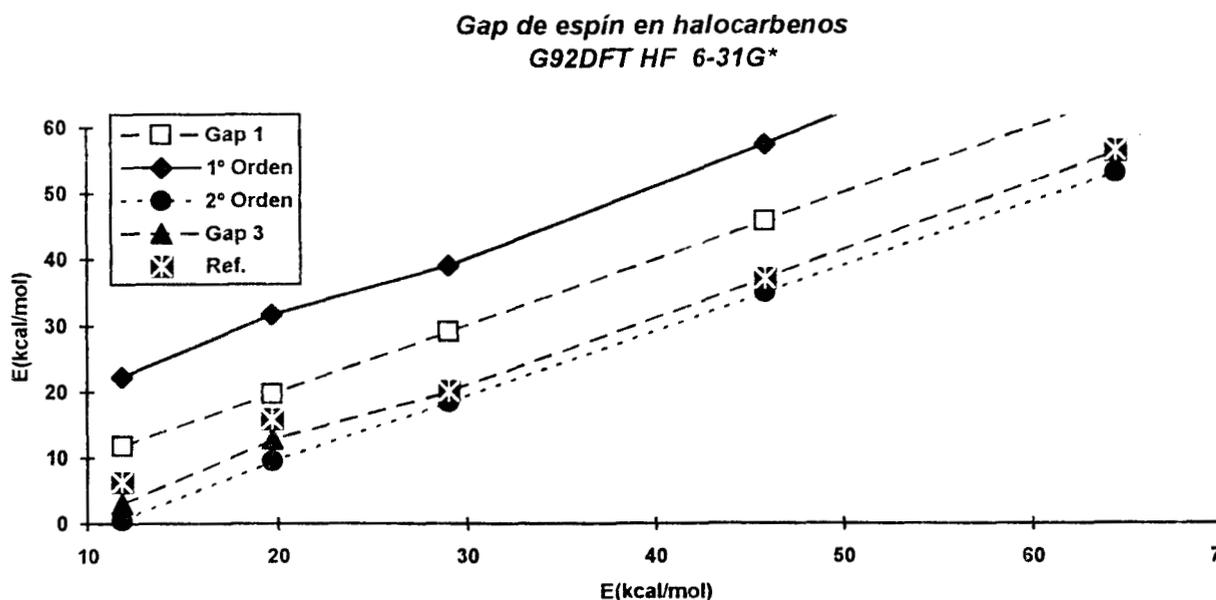


Figura 4.6: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft HF 6-31G*.

Una de las diferencias más notables en este caso es el resultado para la molécula CH_2 en donde se tiene un valor en el sentido opuesto a lo esperado. Sin embargo, si se excluye esta molécula en la comparación se llega a obtener una alta correlación entre los resultados calculados y los valores experimentales (0.9039 contra 0.9770). Se observan sólo pequeñas desviaciones en los cálculos relacionados con el Gap vertical y las aproximaciones a primer y segundo orden (0.9504 y 0.9866), así como entre los Gaps calculados (0.9981). Estas desviaciones curiosamente se dan donde el átomo de hidrógeno juega un papel importante en la interacción molecular. Debido a esto se puede especular sobre la ineficiente descripción del átomo de hidrógeno con la base empleada. Posiblemente sea necesario

incluir mayor flexibilidad en la base para permitir una participación adicional en los orbitales de niveles superiores, los cuales deben de jugar un papel importante en la interacción electrónica del átomo de hidrógeno con el resto de la molécula. Esta especulación puede encontrar respaldo al comparar los resultados obtenidos tanto con Demon, como con la utilización de la base LANL2DZ, donde se muestra concordancia entre el valor experimental como con los valores del Gap calculados.

Con el fin de probar los posibles efectos de la base es recomendable realizar la comparación con el funcional VWN, pero por lo visto anteriormente, se tiene que ofrece una descripción incompleta del sistema por no contemplar todos los efectos de intercambio y correlación. Por este motivo, se empleo este funcional junto con el funcional de intercambio de Slater (Tabla 4.6 y Figura 4.7), para de esta forma lograr una mejor descripción del sistema.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1° orden (kcal/mol) | 2° Gap 1 (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| C H H | 4.6408 | 20.7078 | 2.4724 | -32.0259 | 36.6667 |
| C H Cl | 11.6090 | 22.3205 | 10.4951 | 2.8927 | 8.7164 |
| C H F | 19.7354 | 31.7206 | 18.4456 | 12.7245 | 7.0108 |
| C Cl Cl | 28.8245 | 39.1064 | 27.8112 | 19.8096 | 9.0149 |
| C F Cl | 45.5259 | 57.3544 | 44.1296 | 36.8699 | 8.6560 |
| C F F | 64.3316 | 78.5454 | 62.0795 | 56.3105 | 8.0211 |

Tabla 4.6: El Gap de espín halocarbonos utilizando G92dft S-VWN 6-31G*

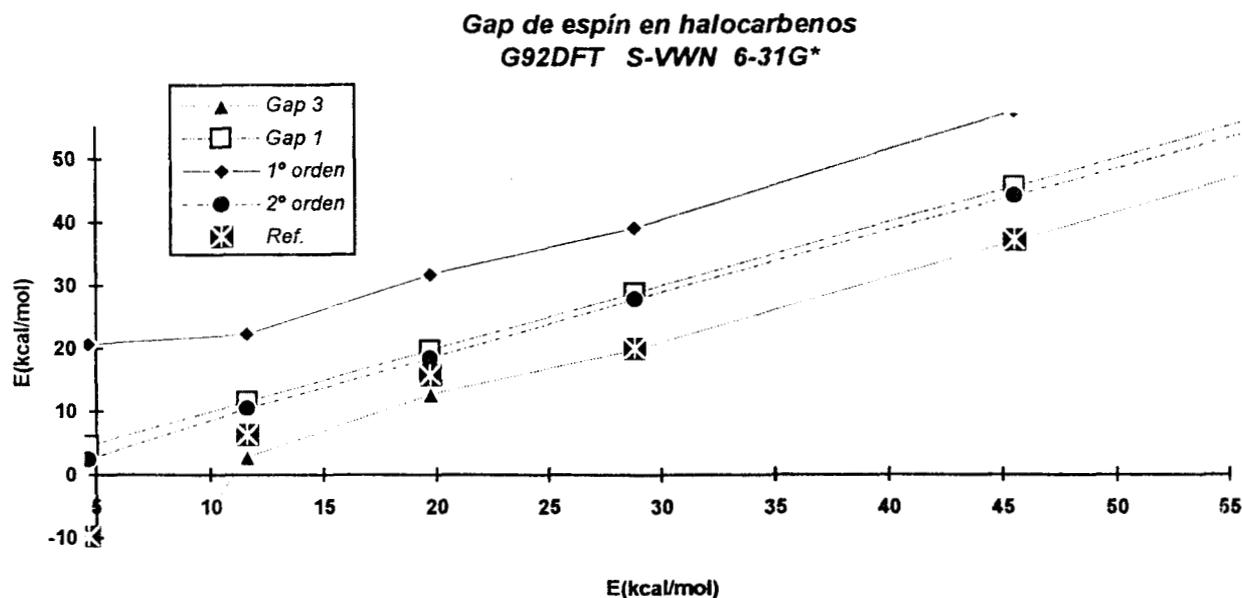


Figura 4.7: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft S-VWN 6-31G*.

De los resultados obtenidos se tiene que existe una alta correlación entre los resultados experimentales y la predicciones realizadas con el Gap adiabático (0.9882). Con respecto al Gap vertical se presenta nuevamente una mala descripción en las moléculas en las que esta presente el átomo de

hidrógeno. Los cálculos realizados muestran un mejor carácter predictivo para la aproximación a segundo orden en el Gap (correlación 0.9997 contra 0.9951 del primer orden). El Gap vertical esta excelentemente descrito por la aproximación a primer segundo, dado que se presenta una diferencia entre los valores cercana a 2 kcal/mol. Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los previamente obtenidos en los anteriores casos. Comparando los valores del Gap adiabático con los obtenidos con el Gap vertical se puede apreciar que el termino del potencial externo tiende a ser constante en el sistema de halocarbonos, lo que habla de que para sistemas similares no resulta de gran importancia el factor de la electronegatividad de los sustituyentes, sino más bien la interacción entre los orbitales enlazantes de la molécula, dado que manteniendo el entorno químico con características similares no se observan cambios apreciables en el comportamiento del Gap de espín.

Dado que al utilizar correlación local, incluyendo algunos efectos locales de intercambio se mejora la descripción general del sistema. El siguiente paso en el presente estudio es ver la influencia no local del termino de correlación, manteniendo la descripción del funcional de intercambio inalterada. Dado que el funcional no local de Perdew contempla algunos efectos de corrección de la autointeracción, este funcional resulta apropiado para observar su efecto en el Gap de espín. Los resultados se muestran en la Tabla 4.7 y la Figura 4.8.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1º orden (kcal/mol) | 2º orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| C H H | -1.9374 | 15.7128 | -2.4442 | -9.7961 | 8.7335 |
| C H Cl | 7.7667 | 18.6621 | 6.7551 | -0.8852 | 8.6519 |
| C H F | 15.6023 | 27.7736 | 14.4547 | 9.0034 | 6.5989 |
| C Cl Cl | 26.7501 | 37.5000 | 25.7982 | 17.2760 | 9.4741 |
| C F Cl | 43.3770 | 55.8860 | 42.0557 | 34.5794 | 8.7975 |
| C F F | 61.9898 | 76.9640 | 59.8330 | 54.4209 | 7.5689 |

Tabla 4.7: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft S-P86 6-31G*.

Como se observa de los resultados, la descripción del átomo de hidrógeno sigue presentando distorsiones, con lo cual tiene más fundamento la sospecha de la incapacidad presentada por la base. En cuanto a los resultados obtenidos se encuentra una predicción intermedia de los resultados experimentales (0.9911), así como menor cercanía entre los cálculos por diferencias directas (0.8566) y una buena descripción en las aproximaciones al Gap vertical (0.9936 y 0.9999). En el caso de las moléculas que no presentan hidrógeno, se presenta una mayor cercanía al caso adiabático, mientras que en el resto de las moléculas, se encuentran mejor descritas con el Gap vertical. En cuanto a la correlación existente entre los Gaps se puede observar una diferencia prácticamente constante entre el caso adiabático y vertical, tal como se describió con anterioridad. En el caso del cálculo del Gap vertical se aprecia una diferencia cada vez mayor entre la diferencia directa y la aproximación a segundo orden. Por el modelo que se esta utilizando se puede asumir, que existen pequeñas contribuciones a la energía

del sistema por parte de los orbitales que al parecer presentan un porcentaje prácticamente constante de la energía, lo que ocasiona que conforme la energía del sistema aumenta, la diferencia energética tienda a hacerse más notoria.

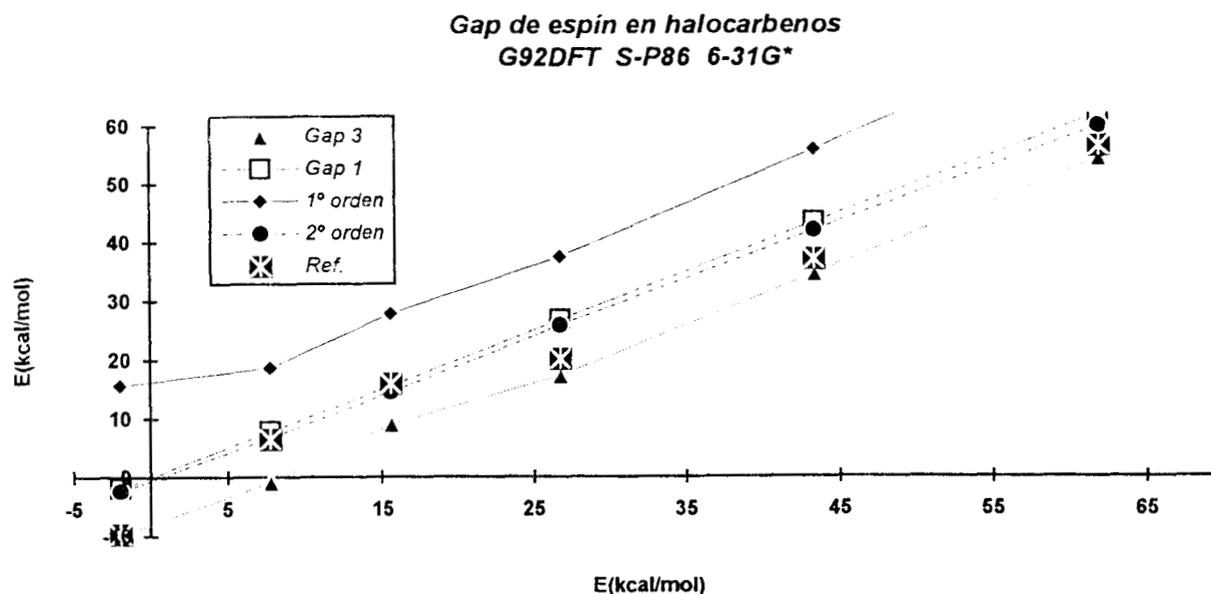


Figura 4.8: El Gap de espín halocarbonos utilizando G92dft S-P86.

Una forma en la cual se puede apreciar si estas diferencias son un defecto del funcional P86, es utilizar, una variante del funcional empleado, en este sentido, y dado que es un funcional más ampliamente utilizado, se estudian los efectos con el modelo $X\alpha$ -P86, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 4.8 y la Figura 4.9.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1 ^o orden (kcal/mol) | 2 ^o orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------------|
| C H H | -2.2513 | 17.3004 | -4.4679 | -41.0448 | 38.7935 |
| C H Cl | 6.4328 | 19.9611 | 5.2240 | -3.0612 | 9.4941 |
| C H F | 13.9437 | 29.0411 | 12.5376 | 7.0350 | 6.9086 |
| C Cl Cl | 25.5801 | 38.6483 | 24.4227 | 14.7808 | 10.7993 |
| C F Cl | 41.7429 | 56.7833 | 40.1355 | 32.3445 | 9.3985 |
| C F F | 59.7188 | 77.7296 | 57.1442 | 52.9628 | 6.7560 |

Tabla 4.8: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft $X\alpha$ -P86 6-31G*.

Al observar la tendencia presentada por los resultados, se observa gran similitud con los resultados obtenidos con el modelo S-P86. Sin embargo, el comportamiento anómalo observado en las moléculas que contienen al átomo de hidrógeno presenta distorsión. En cuanto a la capacidad predictiva del modelo se observa una mejor aproximación a los resultados experimentales por la aproximación vertical (0.9499 entre el Gap 1 y el Gap 3, y 0.9889 entre Gap 3 y el experimento), sin embargo, el cambio en el parámetro α no afecta significativamente la predicción del Gap experimental, a pesar de esto se describe correctamente

la tendencia real, así como una buena aproximación al Gap vertical (0.9940 a primer orden y 0.9997 a segundo).

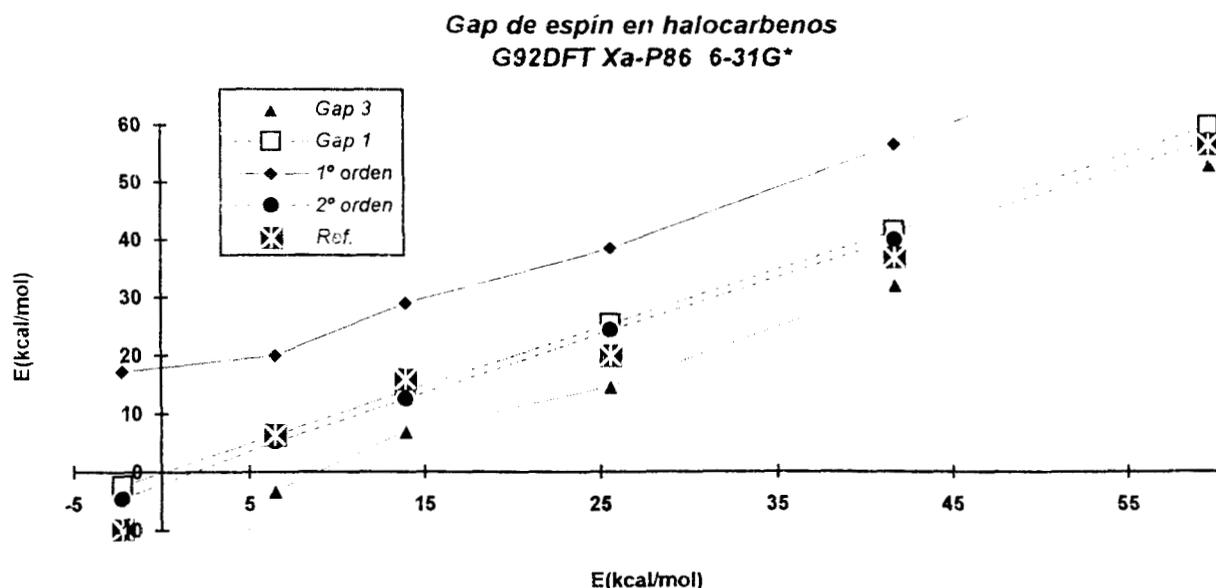


Figura 4.9: El Gap de espín en halocarbenos utilizando G92dft X α -P86.

En el caso del Gap vertical, se observa un aumento significativo en la magnitud de la separación entre al aproximación de segundo orden y el Gap calculado. Debido a esto se puede decir que se presenta un funcional de intercambio y correlación no apto para la descripción de la transición entre estados con diferente multiplicidad, dado que el comportamiento presenta variaciones muy importantes al modificar el valor del parámetro empleado. Por este motivo, es posible afirmar que los funcionales basados en Slater-Perdew no son recomendables para el estudio global de la predicción del Gap de espín.

La ineficiencia demostrada por estos funcionales, podría radicar en la incapacidad del funcional de Slater para tomar en cuenta las contribuciones no locales del intercambio, las cuales pueden ser de importancia fundamental en la descripción del espín. Esto puede ocasionar efectos de estabilización o desestabilización en la molécula como un todo, es decir el desequilibrio mostrado en los funcionales de intercambio, podría corregirse utilizando correcciones por no locales, o cambiando el funcional para incluir los efectos no locales desde un principio (variacionalmente). En este sentido se decidió utilizar el funcional de intercambio de Becke. Con el fin de realizar una comparación aceptable, es conveniente utilizar el mismo funcional de correlación. Los resultados se muestran en la Tabla 4.9 y la Figura 4.10.

De los resultados más importantes que se presentan al utilizar de este funcional es que se tiene una muy buena correlación con los resultados experimentales (0.9887 con el Gap 3), y dado que en exceptuando al metileno, se predice el resultado experimental mediante el cálculo directo del Gap adiabático, con una diferencia del orden de 2 kcal/mol. Es decir, el uso de una descripción no local en los funcionales de intercambio y correlación da como resultado una descripción muy completa de los efectos de redistribución del espín.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1° orden (kcal/mol) | 2° orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| C H H | 4.2757 | 29.3549 | 2.1669 | -32.1615 | 36.4372 |
| C H C | 10.9281 | 28.5768 | 9.7327 | 2.5876 | 8.3405 |
| C H F | 19.3070 | 39.0938 | 18.0189 | 11.8288 | 7.4782 |
| C Cl Cl | 27.1635 | 43.2982 | 25.9538 | 19.6105 | 7.5530 |
| C F Cl | 43.7158 | 62.2050 | 42.1592 | 35.4908 | 8.2250 |
| C F F | 62.3843 | 84.4565 | 59.7609 | 53.1259 | 9.2584 |

Tabla 4.9: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B-P86 6-321G*.

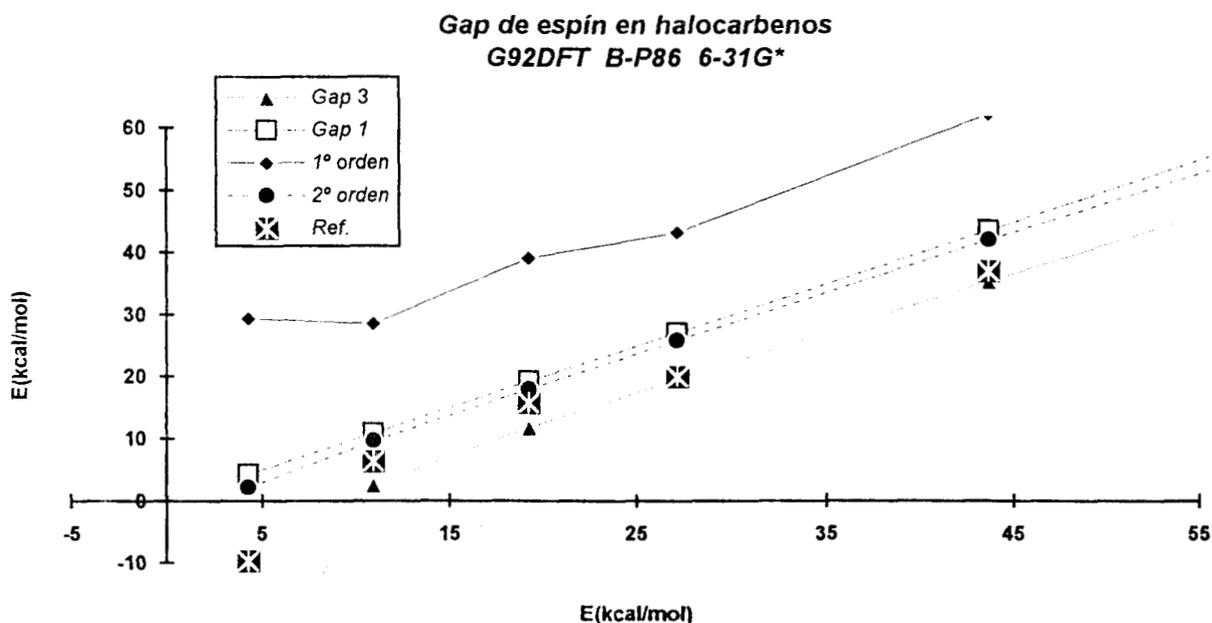


Figura 4.10: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B-P86 6-31G*.

Otra de las ventajas que presentan por al usar de una descripción no local en los funcionales de intercambio y correlación es que se tiene un mejor balance en la descripción energética, respecto a la que se obtiene mediante el funcional $X\alpha$ -P86. Esto se observa en la descripción uniforme de las diferencias entre los Gaps calculados y la aproximación a segundo orden. Una pequeña desventaja que presenta este funcional se observa en el caso del Gap adiabático, en donde a pesar de la descripción consistente con la previamente obtenida, se observa una mayor separación que la observada con los funcionales de intercambio de Slater.

Para lograr establecer con mayor claridad la influencia de la contribución local en los funcionales, es necesario estudiar los efectos locales del término de correlación en la descripción del espín. Para no perder la descripción del intercambio, se decidió utilizar un funcional que mantenga la misma descripción de éste, variando únicamente el término de correlación. Por este motivo se utiliza el funcional local de Perdew. Los resultados se muestran en la Tabla 4.10 y la Figura 4.11.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1° orden (kcal/mol) | 2° orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| C H H | 9.9816 | 34.3750 | 7.8125 | -27.15957 | 37.14 ¹² |
| C H Cl | 15.2369 | 32.3607 | 14.0750 | 7.0586 | 8.1782 |
| C H F | 23.9544 | 43.1601 | 22.6374 | 16.1900 | 7.7644 |
| C Cl Cl | 29.5993 | 45.0050 | 28.4983 | 22.8486 | 6.7505 |
| C F Cl | 46.2711 | 63.8428 | 44.8356 | 38.4006 | 7.8705 |
| C F F | 65.2926 | 86.2386 | 62.7666 | 55.4692 | 9.8234 |

Tabla 4.10: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B-PL 6-321G*.

Al utilizar este funcional, se observa que el cálculo del Gap vertical presenta una diferencia pequeña con respecto a los resultados de la aproximación de segundo orden (cerca de 1.5 kcal/mol). En cuanto al Gap adiabático, al calcularse con diferencias directas presenta poca distorsión con respecto a los resultados experimentales (correlación 0.9859), y no presenta un comportamiento uniforme. Es decir, se presenta una distorsión entre las diferencias entre el Gap vertical y la aproximación a segundo orden (correlación 0.9997), consistente en una disminución entre los valores del Gap conforme aumenta la energía total del sistema, fenómeno inverso al descrito con el funcional de intercambio local. Por lo tanto se puede concluir que para obtener una descripción cuantitativa satisfactoria del comportamiento experimental es necesario mantener consistencia en la descripción del funcional de intercambio y correlación, sea este totalmente local, o totalmente no local. Al emplear funcionales mixtos (locales con no locales) se observa que disminuye la calidad de las predicciones del método.

**Gap de espín en halocarbonos
G92DFT B-PL 6-31G***

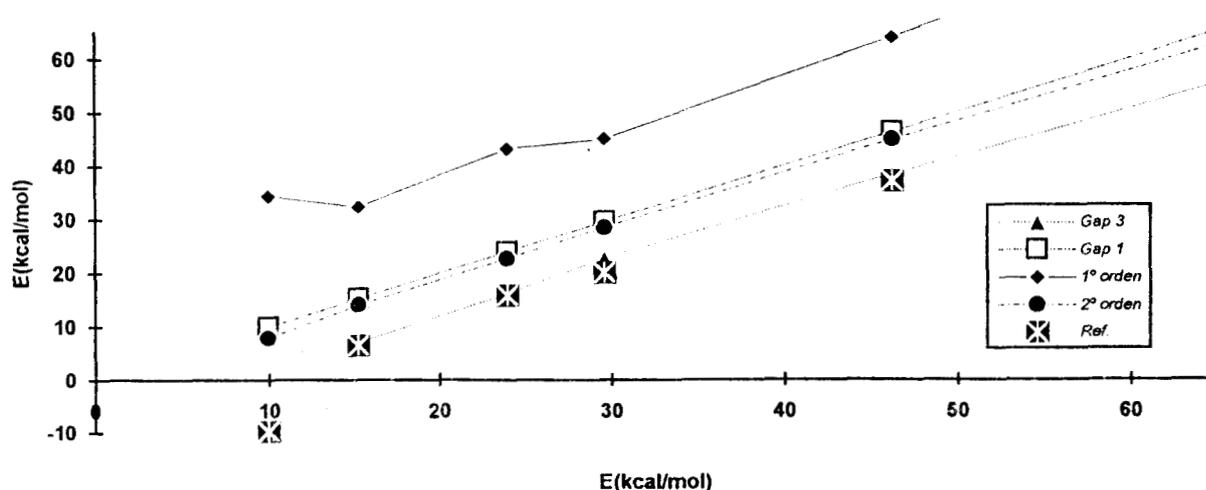


Figura 4.11: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B-PL 6-31G*.

Con el fin de buscar un conjunto de funcionales no locales con el que se describan adecuadamente los efectos de la redistribución del espín se prueba el funcional B-LYP. Los resultados se muestran en la Tabla 4.11 y la Figura 4.12.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1º orden (kcal/mol) | 2º orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| C H H | 7.5030 | 30.4781 | 7.8533 | -28.6622 | 36.1651 |
| C H Cl | 12.8335 | 29.7816 | 13.3911 | 4.8859 | 7.9476 |
| C H F | 21.2551 | 40.0853 | 21.7903 | 13.8640 | 7.3910 |
| C Cl Cl | 27.8496 | 43.5366 | 28.2379 | 21.0926 | 6.7571 |
| C F Cl | 44.4937 | 62.2740 | 44.8356 | 38.2717 | 6.2220 |
| C F F | 63.5153 | 84.4000 | 63.5040 | 54.0464 | 9.4689 |

Tabla 4.11: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B-LYP 6-31G*.

**Gap de espín en halocarbonos
G92DFT B-LYP 6-31G***

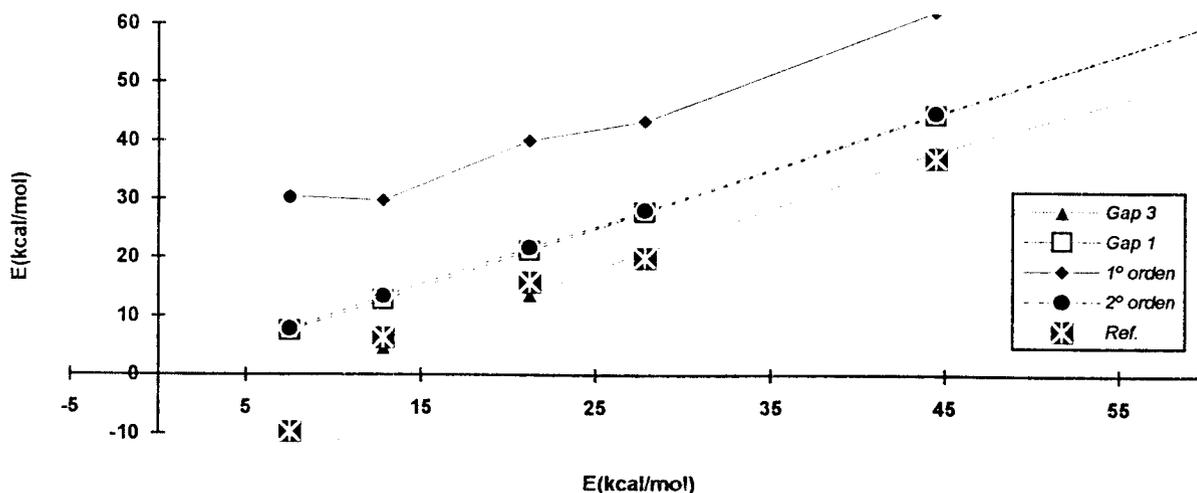


Figura 4.12: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B-LYP 6-31G*.

De los resultados obtenidos con este funcional se destacan las siguientes consideraciones:

➤ En el caso del Gap vertical se observa una coincidencia de los valores obtenidos por el cálculo de diferencias directas y el cálculo con la aproximación a segundo orden (correlación 1.0000), con una diferencia menor a 1 kcal/mol, es decir con este funcional se tiene una excelente descripción de los efectos de redistribución del espín.

➤ En el cálculo del Gap adiabático se presenta una alta correlación entre los valores del cálculo del Gap 3 y la aproximación de segundo orden del Gap 1 (0.9857), estas diferencias en la mayoría de los casos son menores a 5 kcal/mol. La discrepancia más grande a esta tendencia se presenta en el caso del metileno, y es atribuible a la descripción incorrecta del hidrógeno con la base utilizada. Estos efectos se ven disminuidos considerablemente cuando la molécula tiene halógenos. Como se puede observar en todos los funcionales hasta el momento empleados, la tendencia dominante para la distorsión observada en la estimación indirecta del Gap adiabático, proviene de los efectos descriptivos de la aproximación a primer orden.

➤ La aproximación que por el Gap vertical se tiene hacia los resultados experimentales resulta de muy alta calidad. Dado que mediante el cálculo del Gap vertical por la aproximación a segundo orden se tiene prácticamente el valor exacto. Asimismo al comparar las diferencias entre el cálculo del Gap 3 y los resultados experimentales se observa la misma coincidencia. Tomando en cuenta que el cálculo del potencial ofrece una diferencia cercana a 7 kcal/mol, el cálculo del Gap vertical predice (con excepción del potencial), cual es el comportamiento del sistema.

Con estos resultados se puede concluir que la mejor descripción de los efectos de la redistribución del espín obtenibles con un funcional "simple" de intercambio y correlación están dados por el funcional **B-LYP**, es decir la mejor opción para estudios que involucren propiedades globales relacionadas con el efecto del espín se deberán estudiar con este funcional.

Dado que recientemente han surgido los funcionales híbridos, que resultan de una combinación lineal de los demás funcionales "simples", es conveniente incluir un pequeño estudio de estos funcionales. A manera de comparación se selecciona un funcional híbrido, y dado que se ha encontrado que los efectos de redistribución de espín son descritos adecuadamente con B-LYP, se procede a seleccionar un funcional híbrido relacionado con este funcional. Para esto en primer lugar se puede seleccionar un funcional arbitrario y después incluir los efectos descritos con B-LYP. En el programa G92 DFT existen varios de estos funcionales, de los cuales fue seleccionado el funcional B h&h, del cual se puede derivar el funcional B h&h-LYP.

Para poder dar una interpretación al hecho de utilizar un funcional híbrido, hay que recurrir a una analogía matemática. Considérese un espacio vectorial, donde cada vector representa la calidad descriptiva alcanzada con un funcional de intercambio y correlación, y el origen de este campo representa el resultado exacto, dado que cada uno de los vectores del espacio es una aproximación cercana al valor exacto se tiene por lo general vectores cuya magnitud es menor al vector unitario. Al realizar la combinación lineal, lo que se presenta es la generación de un nuevo vector, que dadas las características de la combinación, deberá apuntar en una dirección intermedia entre los vectores sumados, y prácticamente manteniendo una magnitud similar.

Si se considera la analogía empleada un funcional híbrido debe ser capaz de describir adecuadamente una de las "componentes" originales que describe el funcional simple, pero además debe ser capaz de describir una interacción diferente.

Dado que la mayoría de información que se ha generado respecto a la predicción de la reactividad química ha provenido de considerar el modelo HF, el funcional híbrido debe considerar la aportación del intercambio proveniente por HF. Por otra parte, dado que los primeros resultados que incluyen una fracción de la correlación, son los basados en el funcional VWN. Para poder establecer un punto de

partida se decide trabajar con el funcional híbrido B h&h. Los resultados se muestran en la Tabla 4.12 y la Figura 4.13.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1° orden (kcal/mol) | 2° orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | Verificado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| C H H | 1.9124 | 153.2190 | 4.0851 | -40.9400 | 42.8524 |
| C H Cl | 7.0121 | 146.5172 | 9.5381 | -3.4751 | 10.4872 |
| C H F | 12.4184 | 167.9968 | 18.1507 | 7.8763 | 4.5421 |
| C Cl Cl | 19.2883 | 152.2714 | 22.0350 | 9.4481 | 9.8402 |
| C F Cl | 36.8709 | 180.2458 | 38.9558 | 28.0168 | 8.8541 |
| C F F | 57.3640 | 216.5096 | 59.8738 | 50.1297 | 7.2343 |

Tabla 4.12: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B h&h 6-311G*.

**Gap de espín en halocarbonos
G92DFT B h&h 6-31G***

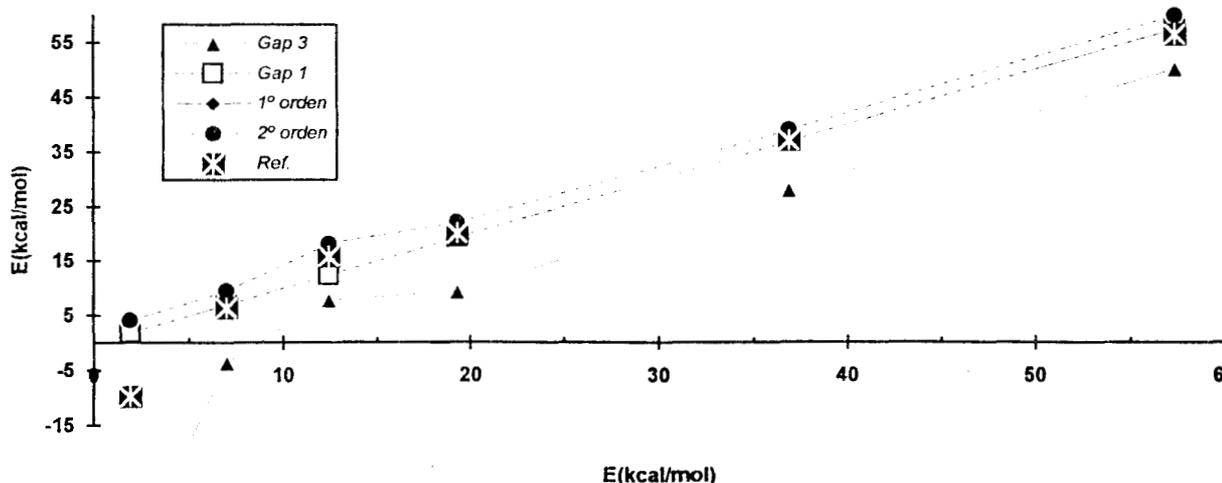


Figura 4.13: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B h&h 6-311G*..

Como es posible observar, los resultados obtenidos con el Gap vertical, calculado por diferencias directas, son cercanos a los valores experimentales en la mayoría de los casos, curiosamente en ninguno de "los componentes" del funcional, es decir, en el modelo HF o en el funcional S-VWN, se presenta este tipo de comportamiento, esto es atribuible, al termino proveniente de la combinación de funcionales. Otra característica importante a resaltar del resultado de esta "suma" es, la gran similitud existente entre la aproximación a segundo orden y los resultados experimentales, lo que habla de que el modelo utilizado ofrece una razonable capacidad predictiva para la transición vertical, en este caso se observa un predominio de las características del funcional VWN. Por otra parte, al analizar el comportamiento del Gap adiabático se observa una mala descripción para las moléculas que contienen el átomo de hidrógeno, dado que se presenta una gran distorsión del comportamiento presentado con los funcionales simples. En cuanto a las diferencias entre los cálculos por diferencias directas y los cálculos a segundo

orden se presenta una diferencia que es prácticamente constante, además se puede observar que al incrementar el valor del Gap, para moléculas sin hidrógeno, la diferencia entre los dos cálculos realizados tiende a disminuir, mientras que en el caso de las moléculas que contienen al átomo de hidrógeno la diferencia aumenta.

Al comparar los resultados obtenidos con el funcional híbrido, con las predicciones obtenidas con el modelo HF o con el funcional S-VWN se tiene una pérdida de la capacidad predictiva, es decir en este caso el efecto de combinación de los funcionales resulta inadecuado debido a la notoria pérdida predictiva obtenida.

Con el objeto de realizar un estudio más completo de las capacidades predictivas de los funcionales híbridos, como para comparar los efectos producidos de una adecuada selección de los funcionales que se deben incluir para obtener una predicción aceptable, es necesario incluir reemplazar la contribución de correlación con la que se ha obtenido la mejor capacidad predictiva (LYP). Estos resultados se presentan en la Tabla 4.13 y la Figura 4.14.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1° orden (kcal/mol) | 2° orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| C H H | 4.3948 | 160.6613 | 6.3567 | -39.4197 | 43.8145 |
| C H Cl | 8.7336 | 152.6793 | 11.1289 | -1.6374 | 10.3710 |
| C H F | 18.1493 | 174.8242 | 19.9956 | 9.3662 | 8.7830 |
| C Cl C | 19.4959 | 156.6766 | 22.2672 | 10.5580 | 8.9379 |
| C F Cl | 37.0576 | 184.7388 | 39.0907 | 28.4474 | 8.6102 |
| C F F | 57.6298 | 221.6677 | 59.8989 | 49.4826 | 8.1472 |

Tabla 4.13: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B h&h LYP 6-31G* .

Al observar los resultados que se obtienen con el funcional híbrido junto con la contribución de correlación LYP, es notorio que aun cuando se mantiene un predominio del comportamiento predicho por el funcional B h&h, la contribución LYP tiende a corregir significativamente las diferencias de los Gaps calculados por diferencias directas y por la aproximación a segundo orden. En el caso del Gap adiabático se tiene un comportamiento prácticamente lineal respecto a los valores del Gap vertical (0.9794), tanto con diferencias directas como con la aproximación a segundo orden, por otra parte, las diferencias entre los valores del Gap calculados por diferencia directa y mediante la aproximación a segundo orden son pequeñas. En cuanto a la capacidad predictiva del modelo resulta que tiene predominio la contribución de correlación del funcional híbrido B h&h, debido a lo cual, resulta que los resultados del Gap vertical concuerdan con los resultados experimentales. De esta forma se puede concluir que en el caso de este tipo de funcionales híbridos la contribución de correlación es la dominante, para lograr realizar una adecuada descripción del proceso de cambio de multiplicidad.

Gap de espín en halocarbonos
G92DFT B h&h LYP 6-31G*

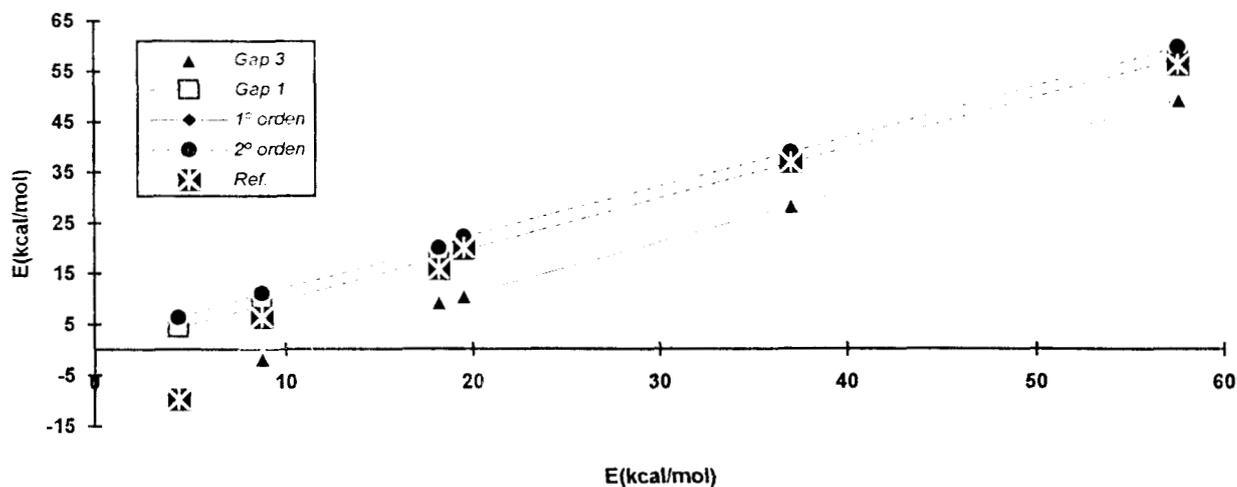


Figura 4.14: El Gap de espín en halocarbonos utilizando G92dft B h&h LYP 6-31G*.

Al analizar el comportamiento de los funcionales híbridos, comparándolos con los funcionales simples se puede concluir que para lograr obtener un funcional híbrido con amplias capacidades predictivas a nivel cuantitativo, es necesario partir de los funcionales simples que describan adecuadamente el fenómeno que se desea estudiar, para de esta manera, obtener un funcional que considere la mayor parte de los efectos debidos tanto al intercambio como a la correlación, que tengan influencia en el comportamiento energético del sistema de estudio.

3) EL GAP DE ESPÍN EN LOS DERIVADOS DEL TETRAMETILETILENO (TME)

Con la finalidad de probar la capacidad predictiva de la metodología empleada, en situaciones en las que se presenta un Gap de espín pequeño. Se eligió una serie de moléculas que presentan un Gap de espín menor de 5 kcal/mol. Es decir, se elige un sistema que se presenta en el límite de la capacidad predictiva para los cálculos ab-initio. El sistema consiste en seis derivados del tetrametiletileno (TME) mostrados en la Figura 4.15.

Para esta muestra existen reportados cálculos CI y multiconfiguraciones (MCSCF_{(2,2)/3-21G})^[72], los cuales son prácticamente idénticos y se muestran en la Tabla 4.14. Cabe hacer notar que al variar los métodos empleados para realizar el cálculo, se obtienen estados basales diferentes.

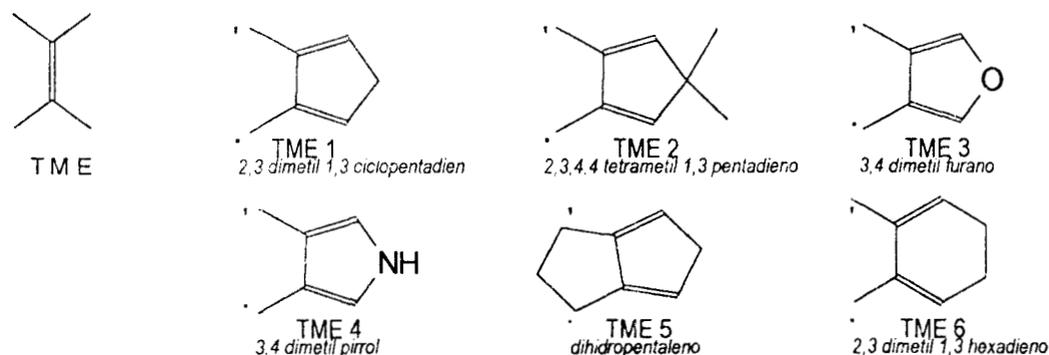
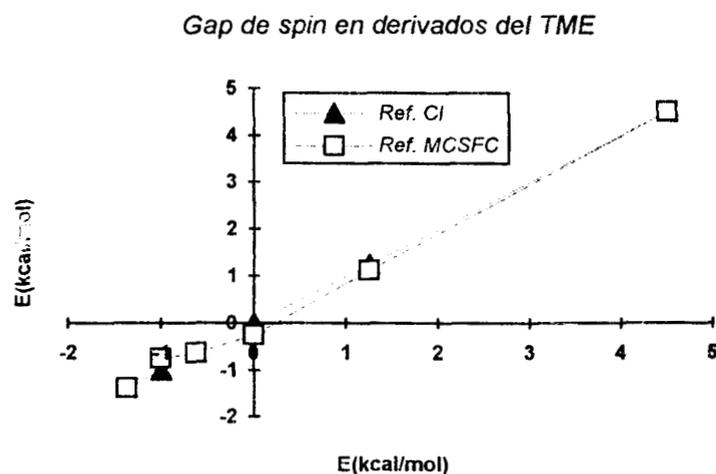


Figura 4.15: La molécula de Tetrametil etileno (TME) y sus derivados estudiados

| Molécula | CI (kcal/mol) | MCSCF (kcal/mol) |
|----------|------------------|---------------------|
| TME 1 | -1.375 | -1.375 |
| TME 5 | -1.000 | -0.750 |
| TME 2 | -0.625 | -0.625 |
| TME 6 | 0.000 | -0.250 |
| TME 3 | 1.250 | 1.125 |
| TME 4 | 4.500 | 4.500 |

Tabla 4.14: Referencias para el Gap de espín en derivados del TME.

Figura 4.16: Referencias para el Gap de espín en derivados del TME.



En busca de la metodología adecuada para describir correctamente el Gap de espín, se procede a realizar un cálculo HF para establecer correlaciones entre los resultados previamente obtenidos y el modelo propuesto para la descripción del Gap a partir de los coeficientes de respuesta. Dado que en los resultados para MCSCF se utilizó la base 3-21G con el programa Gaussian 90, en los cálculos HF se realizan con la misma base,

como patrón de referencia, utilizando el programa Gaussian 92^[70]. Los resultados obtenidos con esta aproximación se muestran en la Tabla 4.15 y en la Figura 4.17.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1° orden (kcal/mol) | 2° orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | Vestimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|
| TME 2 | -90.8704 | 101.1985 | -84.4691 | -93.9421 | 2.5351 |
| TME 1 | -79.8999 | 113.9871 | -79.1603 | -83.6355 | 1.3272 |
| TME 5 | -75.7686 | 115.4053 | -73.2335 | -79.1898 | 1.9359 |
| TME 6 | -75.1462 | 115.3802 | -77.8300 | -80.6650 | 5.9080 |
| TME 4 | -19.1633 | 170.8018 | -27.5132 | -31.4370 | 8.8950 |
| TME 3 | 127.0906 | 275.5583 | 79.1635 | 110.4886 | 24.3191 |

Tabla 4.15: El Gap de espín en derivados del TME utilizando G92 HF 3-21G

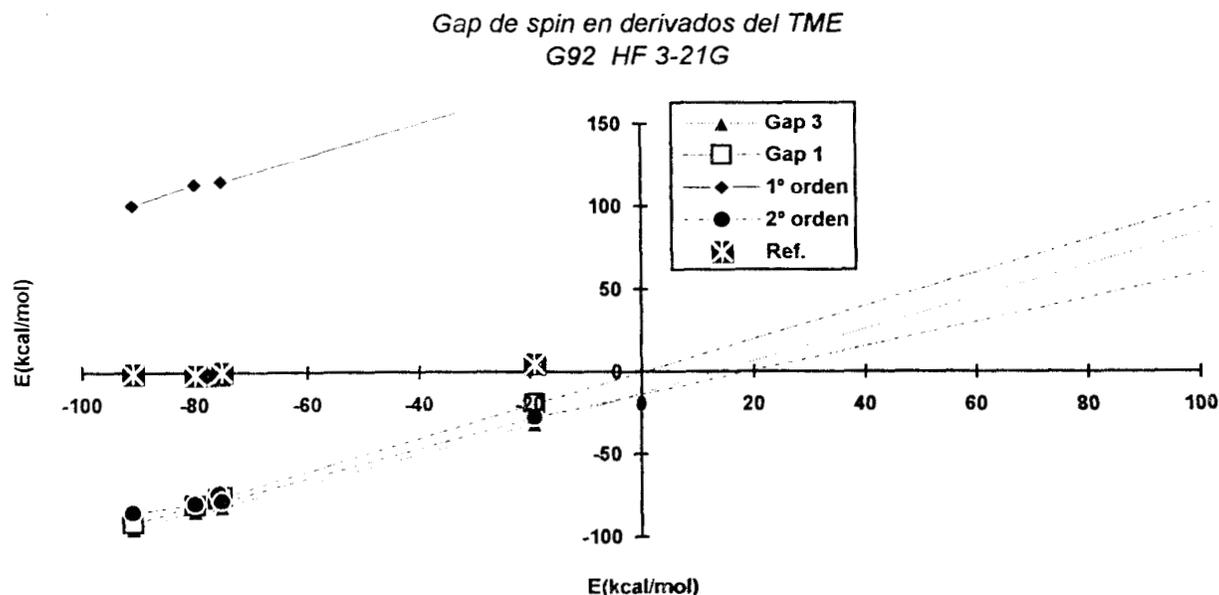


Figura 4.17: El Gap de espín en derivados de TME utilizando G92 HF.

De los resultados obtenidos, se puede observar que aún cuando los cálculos parecen mostrar la misma tendencia en el comportamiento, la magnitud del Gap calculado sobrepasa en aproximadamente veinte veces el valor esperado. Esta sobrevaluación se debe fundamentalmente a los efectos de interacción interelectrónica en el término de correlación, que no están considerados en el modelo HF. Del comportamiento observado con las aproximaciones mediante los coeficientes de respuesta, se puede deducir que la aproximación mediante el potencial de espín es la que fija el comportamiento general esperado en el Gap, mientras que al incluir el término de la dureza de espín tiene una disminución considerable en la magnitud del Gap sin alterar el comportamiento esperado.

Si se analiza el comportamiento del Gap de espín calculado, en función de el potencial de espín, es claro que existe una correlación directa entre ambos, en la aproximación vertical. De lo cual se puede decir que el modelo elegido puede resultar satisfactorio en la descripción del comportamiento del Gap de espín.

De los resultados obtenidos, se puede decir que los cálculos realizados en la aproximación HF, los cuales se realizan en un tiempo corto de cálculo (20 min. por punto), sólo se pueden utilizar para describir la tendencia en el comportamiento del Gap de espín, pero no ofrecen una capacidad predictiva cuantitativa adecuada, razón por la cual se debe buscar una metodología que incluya los efectos de interacción interelectrónica para mejorar la calidad de los resultados.

En este sentido se eligió la utilización del Programa Demon(1992)^[71], el cual está basado en DFT utilizando el funcional local de correlación VWN, y utilizando la base standard (VWN(1)): (7111/411/1*) para C, N y O; (41) para H y las bases auxiliares para el cálculo del potencial externo: (4,4;4,4) y (3,1;3,1) respectivamente.

Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 4.16 y la Figura 4.18, en donde se observa una mayor concordancia entre los resultados del cálculo de diferencias de energía y la aproximación mediante los coeficientes de respuesta. Sin embargo, no se obtiene una mejora significativa de las predicciones realizadas con el modelo HF, probablemente debido a que faltan incluir algunos de los efectos de intercambio y correlación que no se contemplan en el ajuste del modelo VWN, lo que puede reducir significativamente el Gap calculado.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1º orden (kcal/mol) | 2º orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| TME 5 | -5.2791 | 5.1717 | -34.5778 | -6.7928 | 1.5137 |
| TME 6 | 12.3409 | 17.0601 | 1.6476 | 2.1009 | 10.2400 |
| TME 4 | 18.1429 | 25.5691 | 13.5648 | 14.0794 | 4.0635 |
| TME 1 | 49.6548 | 36.6151 | 24.8856 | 24.9003 | 54.5551 |
| TME 3 | 70.6678 | 81.4759 | 56.9124 | 57.0400 | 13.6278 |

Tabla 4.16: El Gap de espín en derivados del TME utilizando Demon VWN(1)

Otra de las desventajas que presenta el cálculo es debida a la cercanía de los eigenvalores orbitales de las moléculas estudiadas, debido al pequeño valor del Gap esperado (5 kcal/mol). Esto tiende a aumentar considerablemente el tiempo de cálculo empleado en el sistema (hasta 120h. por punto).

Aún cuando se presentan dificultades en el cálculo del Gap de espín, muy probablemente debidas a las características propias del sistema empleado, se observa que los efectos de correlación juegan un papel muy importante en la adecuada descripción del comportamiento del espín.

Con el fin de observar que tan importante resulta la correlación, se decide emplear el funcional B-LYP. Dado que se puede presentar una desventaja importante en el tiempo de cálculo requerido, y debido a que difícilmente se obtiene un resultado comparable a la referencia, se decide sólo emplear la molécula TME 4, y comparar con los resultados obtenidos (Tabla 4.17) con los anteriormente obtenidos.

Gap de spin en derivados del TME
 Demon VWN(1)

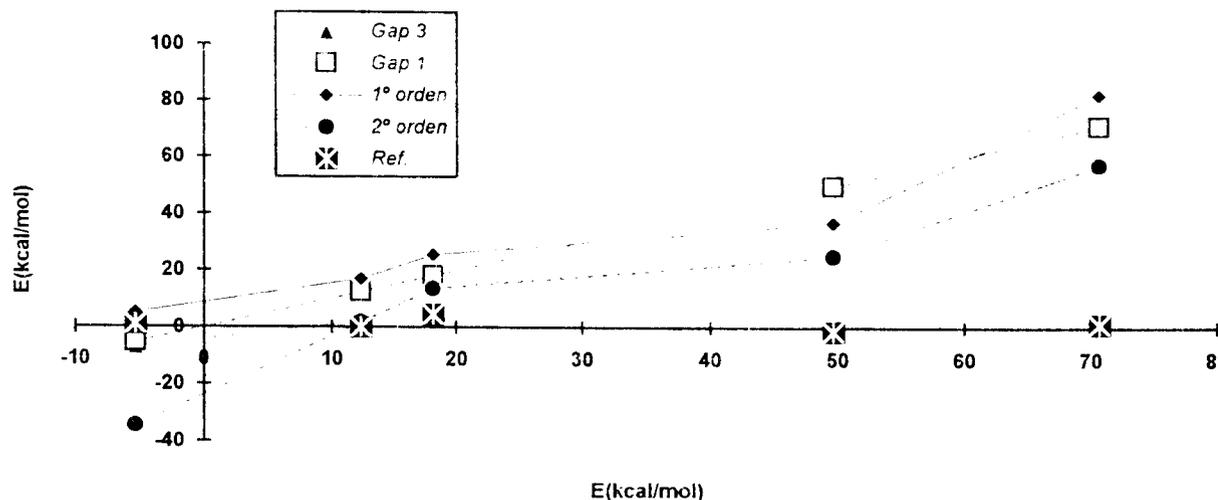


Figura 4.18: El Gap de espín en derivados de TME. (Demon VWN(1))

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1° orden (kcal/mol) | 2° orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| TME 4 | 14.6846 | 112.2615 | 57.6932 | 10.4339 | 4.2507 |

Tabla 4.17: El Gap de espín en TME 4 utilizando G92dft B-LYP.

Comparativamente se puede notar que en cuanto a los cálculos por diferencias directas (Gap 1, Gap 3) se obtiene un mejor resultado, sin embargo, resulta un elevado el valor para el Gap 1. De aquí que la predicción realizada con el funcional B-LYP, no resulte adecuada. Dado que es de esperar que en el resto de las moléculas se presente un comportamiento similar, no es recomendable realizar el resto de los cálculos para los derivados del TME. Una posible explicación es que el Gap de espín de este sistema se encuentra en el límite de cálculo para un método ab-initio.

4) EL CASO GAP DE ESPÍN EN EL RADICAL LI-SI.

Después del estudio realizado en los halocarbonos y en las moléculas derivadas del TME, es claro que el modelo planeado para predecir el Gap de espín es satisfactorio para transiciones Singulete-Triplete, siempre y cuando se tome en cuenta la aproximación a segundo orden dada por la dureza de espín, y con la condición de que el Gap de espín sea grande.

En la presente sección se aplica la metodología del cálculo del Gap de espín con aproximaciones mediante los coeficientes de respuesta, razón por la cual se elige un sistema que presenta una configuración Doblete-Cuádruplete. Otra de las características del sistema elegido es que presenta una configuración inusual, dado que las configuraciones que se observan en la molécula resultan contrarias a las esperadas de acuerdo a la distribución normal de un enlace covalente.

En estudios realizados previamente^[81, 82, 83] se ha encontrado que el estado basal de la molécula Li-Si tiene preferencia por permanecer en un estado de alta multiplicidad (Cuádruplete), debido a la interacción del enlace puramente covalente^[85]. Para explicar el fenómeno, se ha sugerido que una ocupación de dos electrones en los orbitales π , es preferida a la que sólo contiene un electrón en estos orbitales, debido al pequeño Gap existente entre los orbitales moleculares σ y π , además de la poca interacción Coulombica y de intercambio presente en el orbital molecular π . Estos fenómenos dan preferencia a la ocupación doble en el orbital π , sobre cualquier otra distribución electrónica.

Las explicaciones que a partir de un cálculo QCISD(T) 6-31G* se obtienen, sugieren que esta distribución anormal del espín se debe a efectos de correlación electrónica a nivel de los orbitales no enlazantes σ que interactúan con los orbitales enlazantes σ . Asimismo se sugiere la participación de orbitales π . Este tipo de interacciones correlacionadas se ha observado en moléculas diatómicas donde el átomo de litio está presente, destacando los enlaces con boro^[81] y carbono^[83], contrario a lo que sucede con el hidrógeno, el cual presenta un comportamiento similar en los radicales C-H, Si-H, B-H^[84]. A partir de estos estudios se observa que la correlación electrónica tiene una importancia fundamental en la descripción de la transición del espín en la formación de radicales libres. El estudio que se realiza es de carácter puramente energético dado que sólo se consideran los Gaps de espín por diferencias directas.

Con el objeto de determinar cual es la influencia de la correlación electrónica en la distribución del espín, se decide primeramente ver la capacidad predictiva de los diferentes funcionales de intercambio y correlación, primeramente con una contribución puramente global (el estudio del Gap de espín), para posteriormente evaluar los resultados localmente (utilizando para ello las funciones de Fukui, lo cual se realiza en el siguiente capítulo).

Se han realizado diversos cálculos sobre la geometría para el estado basal y se han obtenido distancias de enlace de entre 2.383 Å y 2.486 Å, donde el valor de la distancia de enlace tiende a variar de acuerdo con la calidad del cálculo empleado y de la base.

Para lograr establecer un parámetro de la calidad de los cálculos, dado que no hay datos experimentales, se toma como referencia el cálculo QCISD(T) para estimar la capacidad descriptiva en la predicción del Gap de espín, que con los diferentes funcionales se puede obtener.

Como primera aproximación para establecer la calidad de los cálculos DFT para determinar el Gap de espín, se consideran los resultados obtenidos con cálculos en donde se realiza una optimización de la geometría del sistema y se observa la variación del Gap de espín. Los resultados se muestran en la Tabla 4.18, la comparación de los Gaps calculados por diferencias directas se muestran en la Figura 4.19, mientras que los cálculos con los coeficientes de respuesta se encuentran en la Figura 4.20.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1º orden (kcal/mol) | 2º orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) | r(2) (Å) | r(4) (Å) |
|-------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|-------------|-------------|
| Li Si (HF) | -58.3030 | 104.0976 | -26.6221 | -58.9759 | 0.6729 | 2.305 | 2.416 |
| Li Si (QCISD(T)) | -15.4217 | ---- | ---- | -11.3439 | -4.07787 | 2.212 | 2.390 |
| Li Si (X α -P86) | -11.3122 | 11.2889 | -7.0501 | -11.6824 | 0.3702 | 2.439 | 2.351 |
| Li Si (B-P86) | -9.1524 | 0.5459 | -8.9169 | -10.5182 | 1.3658 | 2.602 | 2.412 |
| Li Si (QCISD) | -9.1466 | ---- | ---- | -11.3439 | 2.1972 | 2.200 | 2.390 |
| Li Si (S-VWN) | -7.8549 | 8.8793 | -4.5338 | -8.3685 | 0.5136 | 2.485 | 2.378 |
| Li Si (B-LYP) | -4.9937 | 1.8135 | -4.7691 | -6.3545 | 1.3608 | 2.599 | 2.408 |
| Li Si (B-PL) | -4.8606 | 3.8717 | -4.5902 | -6.1291 | 1.2685 | 2.599 | 2.417 |

Tabla 4.18: El Gap de espín en la molécula de Li-Si, obtenido con una optimización de la geometría tanto para los estados doblete r(2), como para los cuádrupletes r(4) utilizando G92dft con la base 6-31G*.

Al analizar los resultados obtenidos con la optimización de geometría mediante la utilización de los diferentes funcionales, se puede observar que los resultados obtenidos con el modelo HF, como se esperaba, no ofrecen resultados cuantitativamente satisfactorios para la predicción del Gap de espín.

Gap de espín en Li-Si

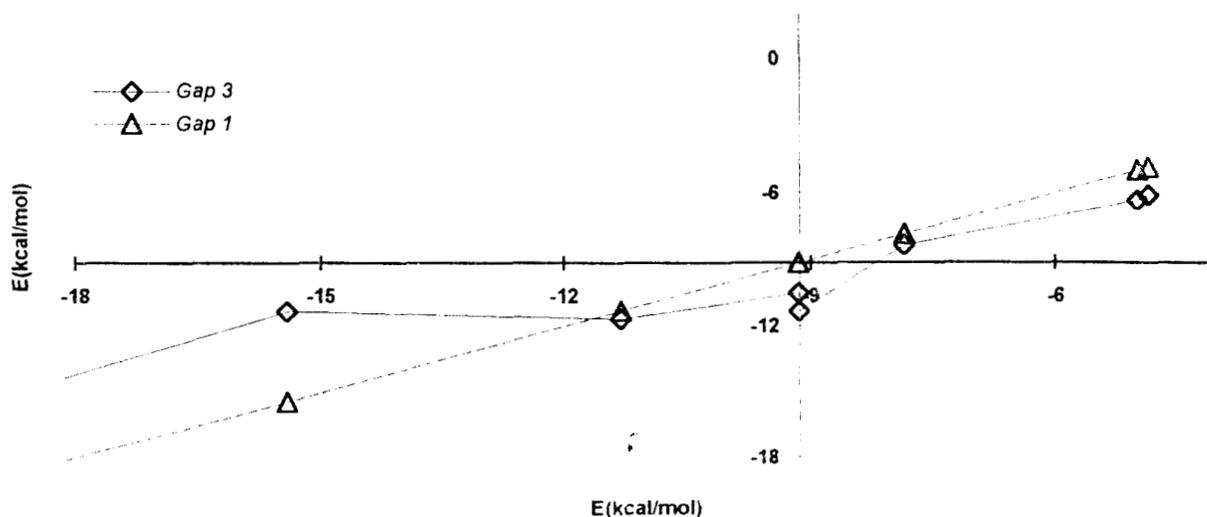


Figura 4.19: El Gap de espín, para la molécula de Li-Si, realizando para cada funcional un cálculo de optimización de la geometría. El origen del sistema se hace coincidir con los resultados obtenidos con QCISD

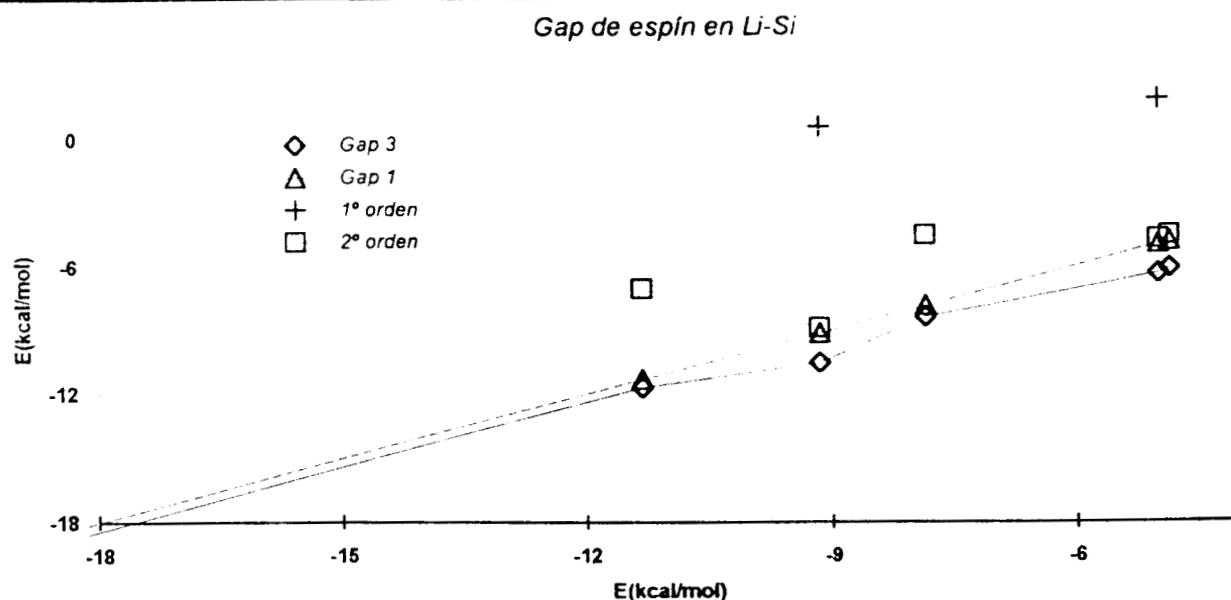


Figura 4.20: El Gap de espín, para la molécula de Li-Si, realizando para cada funcional, un cálculo de optimización de la geometría.

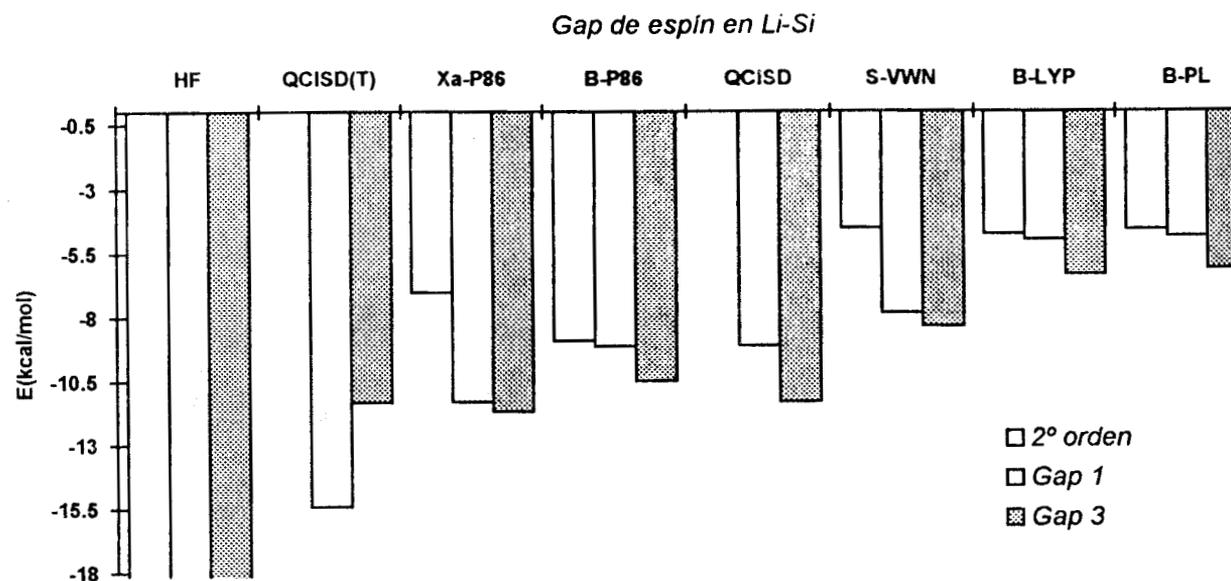


Figura 4.21: La tendencia mostrada para los distintos funcionales empleados en las aproximaciones a **segundo orden**, el cálculo de las diferencias directas en la energía en el Gap vertical y el Gap adiabático.

Esto se debe fundamentalmente a la no inclusión de los efectos de correlación necesarios para una descripción satisfactoria de la redistribución del espín en el sistema. Por otra parte los cálculos que emplean las aproximaciones a segundo orden del Gap de espín, realizados con los diferentes funcionales, presentan dos tendencias diferentes, los funcionales que incluyen la contribución de correlación no local P86, los cuales predicen el doble del valor obtenido con el resto de los funcionales.

De los cambios más significativos observados, se puede ver que mientras el cálculo corregido mediante la inclusión de correcciones hacia las excitaciones a tercer orden QCISD(T) presenta un cambio importante de energía con respecto al cálculo QCISD.

Si se observan cuidadosamente los resultados obtenidos, se tienen resultados que a una primera vista resultan engañosos. Al comparar los Gaps calculados mediante los coeficientes de respuesta con el Gap vertical se pueden observar concordancias numéricas que parecen satisfactoria. Sin embargo, al observar el comportamiento de las predicciones obtenidas (Figura 4.21) se observan grandes variaciones entre los resultados obtenidos por la aproximación a segundo orden y por diferencias directas. En este caso se encuentran los funcionales $X\alpha$ -P86 y S-VWN. Asimismo se tiene que los resultados obtenidos con B-LYP presentan resultados relativamente lejanos del Gap calculado con QCISD(T), sin embargo, se presenta una concordancia con los resultados obtenidos por diferencias directas y la aproximación a segundo orden, notoria por la cercanía de los valores de estas cantidades. En el caso del funcional B-PL, se observa un comportamiento análogo al observado con B-LYP. El funcional B-P86, en este caso es el funcional que presenta un mejor equilibrio entre la capacidad predictiva y su relativa cercanía con los resultados de referencia.

Al comparar la capacidad predictiva que se alcanza con las aproximaciones a primero y segundo orden, en cuanto a la aproximación al Gap vertical se tiene que los resultados obtenidos con los funcionales empleados presentan un comportamiento similar, sin embargo, únicamente los funcionales B-PL B-P86 y B-LYP reproducen correctamente el comportamiento esperado en la tendencia presentada por las diferencias entre los valores calculados por diferencias directas y la aproximación a segundo orden. De estos resultados resulta evidente que las contribuciones no locales del intercambio juegan un papel importante para describir adecuadamente la redistribución electrónica ante una transición entre estados de diferente multiplicidad. Por otra parte, si se considera el nivel de resolución que se puede alcanzar con un cálculo ab-initio con los resultados obtenidos, se puede decir que no existe gran diferencia entre los resultados obtenidos mediante los distintos funcionales empleados, únicamente se presentan correcciones al comportamiento por la diferente parametrización empleada para modelar los efectos de intercambio y correlación.

Con el objeto de realizar un estudio comparativo que aporte una mayor información sobre la variación que presenta el Gap de espín en los diferentes funcionales, y lograr analizar la información tomando una misma referencia se decide utilizar la geometría obtenida con los cálculos QCISD. A partir de esta geometría se pueden comparar las predicciones que por el uso de los diferentes funcionales se puede obtener, los resultados de esta forma obtenidos se muestran en la Tabla 4.19, los resultados de la comparación por diferencias directas se muestran en la Figura 4.22, y la comparación con la aproximación a segundo orden se muestra en la Figura 4.23.

| Molécula | Gap 1 (kcal/mol) | 1° orden (kcal/mol) | 2° orden (kcal/mol) | Gap 3 (kcal/mol) | V estimado (kcal/mol) |
|-------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| Li Si (HF) | -56.9193 | 111.0943 | -25.4487 | -59.5868 | 2.6675 |
| Li Si (X α -P86) | -34.0088 | -7.0469 | -19.0763 | -35.7547 | 1.7459 |
| Li Si (S-VWN) | -17.9424 | 5.1707 ^a | -9.6291 | -19.7790 | 1.8365 |
| Li Si (B-P86) | -16.5488 | -5.1707 | -16.3686 | -19.0648 | 2.5160 |
| Li Si (B-LYP) | -12.3159 | -3.7149 | -11.9258 | -14.7033 | 2.3873 |
| Li Si (B-PL) | -12.0145 | -1.7194 | -11.9572 | -14.5822 | 2.5677 |
| Li Si (QCISD) | -9.1466 | ----- | ----- | -11.3439 | 2.1973 |

Tabla 4.19: El Gap de espín en la molécula de Li-Si, utilizando la geometría del estado de referencia calculando con G92dft con la base 6-31G*.

Gap de espín en Li-Si

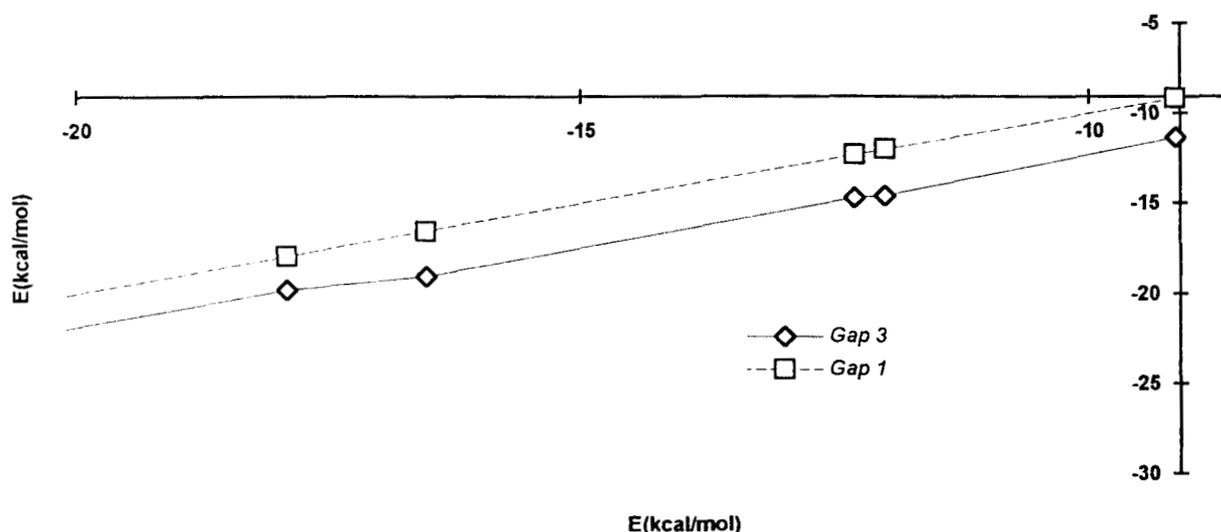


Figura 4.22: El Gap de espín de la molécula de Li-Si, para cada funcional. Se tomó como referencia la geometría obtenida con QCISD. El origen del sistema se hace coincidir con los resultados obtenidos con QCISD.

En el caso de los cálculos QCISD(T), el efecto de cambio de geometría es notorio puesto que los resultados obtenidos con esta metodología son los mismos que se obtienen con QCISD (razón por la cual no se incluye en la tabla), es decir, los efectos de la inclusión de correcciones a tercer orden, son anulados por los efectos producidos por el cambio en la geometría. En el caso de los funcionales B-PL B-P86 y B-LYP, para el Gap no adiabático no muestran un cambio apreciable, sin embargo, aun cuando no hay cambios apreciables en los cálculos realizados mediante la aproximación a segundo orden, se puede apreciar que el Gap calculado por diferencias directas presenta una considerable disminución del valor obtenido. Este mismo fenómeno se observa en distinta escala en el resto de los funcionales.

Los cambios más significativos se encuentran en la descripción de los funcionales que presentan el intercambio con el modelo propuesto por Slater (X α -P86 S-P86), en donde se presenta la disminución mayor en el Gap adiabático por diferencias directas.

De esta forma se vuelve a hacer evidente que los efectos no locales en el intercambio resultan de gran importancia. Dado que el resto de los funcionales se ven afectados por el cambio en el potencial

externo, pero en estos existe un pequeño efecto de compensación, dado en las interacciones que contemplan en su formulación. el cual permite una adecuada predicción del Gap vertical.

Gap de espín en Li-Si

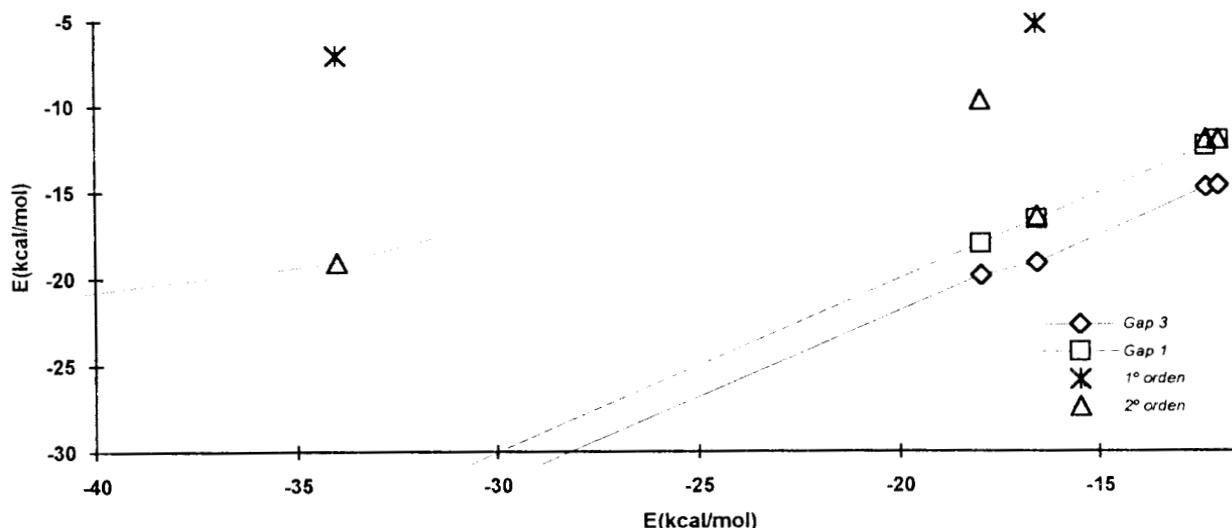


Figura 4.23: El Gap de espín de la molécula de Li-Si, para cada funcional. Se tomó como referencia la geometría obtenida con QCISD.

Gap de espín en Li-Si

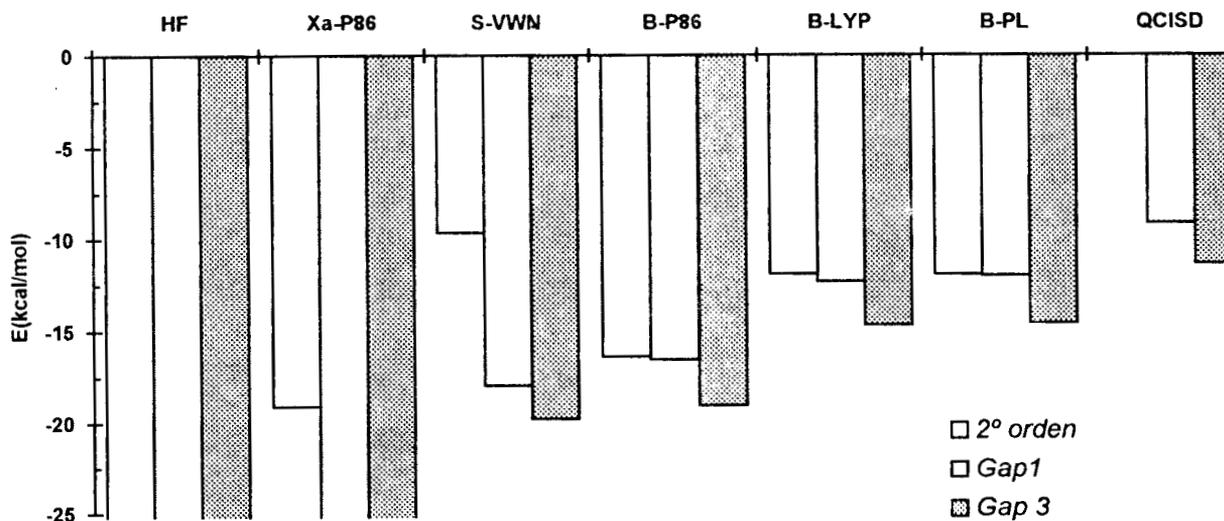


Figura 4.24: Tendencia mostrada por los distintos funcionales empleados en las aproximaciones a segundo orden, y en el cálculo de las diferencias directas para el Gap vertical y el Gap adiabático.

Dejando a un lado las comparaciones entre los diferentes funcionales es posible realizar un análisis tomando en consideración los resultados obtenidos con cada uno de estos, comparando el resultado que se obtiene con la predicción al Gap de espín con los valores obtenidos por diferencias directas y la utilización de los cálculos por aproximación a segundo orden (Figura 4.24), para la transición vertical.

En el caso del estudio realizado mediante la optimización de geometría con cada uno de los funcionales empleados (Figura 4.21) se observa que existe un alto grado de consistencia en los funcionales que incluyen una descripción no local para el termino de intercambio. En este caso se presentan diferencias entre las predicciones del Gap menores a 0.5 kcal/mol, cuando se ocupan los funcionales B-PL, B-LYP, B-P86 En el caso del Gap vertical se presenta una pequeña diferencia por sobrestimación cuando se usa la aproximación de segundo orden. Al comparar estos valores con los obtenidos con QCISD(T), que en este caso se puede considerar como la mejor descripción obtenida del sistema debido a que se incluyen correcciones a un mayor orden de interacción interelectrónica. Se observa que los resultados obtenidos con los funcionales BPL, BP86 tienen una mayor consistencia que los resultados obtenidos con QCISD(T), y se presenta una subestimación en la aproximación a segundo orden. Al considerar la descripción del intercambio, se reduce la diferencia entre el cálculo a segundo orden y el cálculo por diferencias directas, de esta forma $X\alpha$ -P86 presenta una diferencia de 3.3 kcal/mol en el Gap vertical, con el funcional S-VWN se obtiene una diferencia de 4.3 kcal/mol. En el caso de los cálculos obtenidos con QCISD se presenta una diferencia de 17.1 kcal/mol, por lo que se puede decir, que el nivel predictivo que se obtiene con DFT, resulta ser superior que cálculos altamente correlacionados. Cabe mencionar que con un esfuerzo computacional mucho menor, con los cálculos DFT se obtienen resultados similares e incluso mejores (en términos de la consistencia del cálculo) que los obtenidos con los métodos CI truncados. En los cálculos HF se obtiene una diferencia de 31.7 kcal/mol.

En el caso de los cálculos realizados a geometría constante (Figura 4.24), se observa el mismo comportamiento, que en el caso de la optimización de geometría, con la diferencia de que aumentan las diferencias para los Gaps calculados. B-PL, B-P86 y B-LYP presentan una diferencia 0.4 kcal/mol, S-VWN difiere por 8.3 kcal/mol, X -P86 por 14.9 kcal/mol, mientras que HF presenta una diferencia de 31.5 kcal/mol. Las diferencias en el Gap obtenidas con este procedimiento son debidas a la inadecuada descripción del sistema, puesto que las estructuras no corresponden a las geometrías de equilibrio para cada uno de los funcionales empleados.

Debido a que el resultado experimental no se conoce, es difícil de evaluar objetivamente la calidad de los resultados obtenidos. Sin embargo, la tendencia observada debe estar cercana al resultado experimental, por analogía con el caso de los halocarbenos (debido a los pocos grados de libertad).

Debido a que la variación en la geometría presenta una contribución muy importante en la descripción energética de la molécula de Li-Si, surge la duda de que tan significativos son los resultados obtenidos al tomar la geometría del cálculo QCISD para explicar satisfactoriamente el comportamiento del Gap de espín, es decir, la variación descrita en el comportamiento del Gap de espín podría deberse a un cambio significativo en el comportamiento del Gap al variar la geometría del sistema.

La importancia de realizar una interpretación correcta de los resultados se hace evidente por el hecho de que en el siguiente capítulo se realiza un estudio del comportamiento de una propiedad local

dependiente del espín, la función de Fukui de espín $f_{NS}(\vec{r})$, y para realizar este estudio es indispensable considerar una única geometría del sistema y analizar las variaciones en el comportamiento de la función con los distintos funcionales seleccionados.

Comportamiento energético de LiSi con diferentes funcionales.

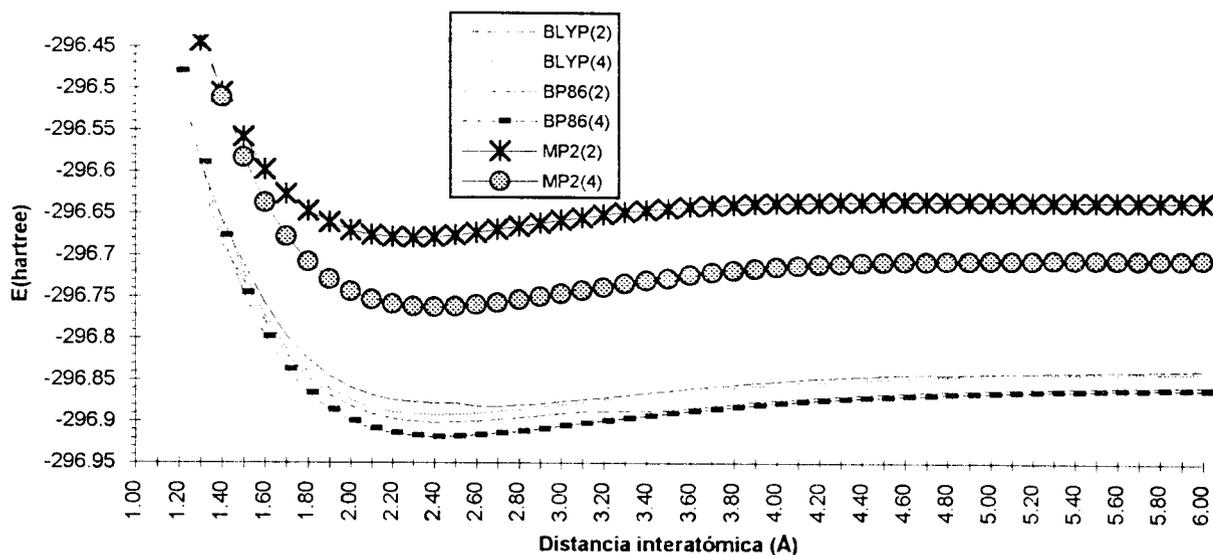


Figura 4.25: El perfil energético para los estados cuádruple (basal) y el primer estado excitado doblete en la molécula Li-Si, utilizando diferentes funcionales.

El Gap de espín vertical utilizando diferentes funcionales

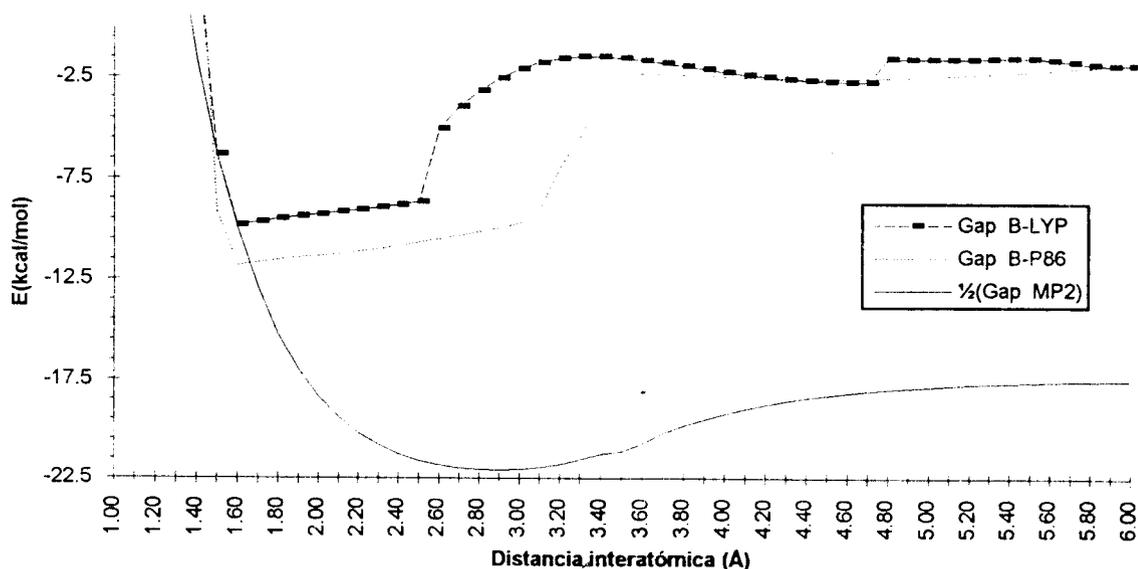


Figura 4.26: Variación del Gap de espín adiabático en función de la distancia interatómica.

Con el objeto de garantizar que los resultados obtenidos se realiza una adecuada interpretación es indispensable realizar un estudio de la variación del Gap de espín en función de la distancia de enlace en

la molécula de Li-Si, debido a que en este estudio se debe realizar una gran cantidad de cálculos, se deben emplear los funcionales que resulten más significativos en el estudio del Gap de espín, por esta razón se elige realizar este estudio empleando los funcionales B-LYP y B-P86, y como referencia se emplean cálculos MP2.

Al considerar el perfil de comportamiento energético (Figura 4.25), se puede apreciar que los funcionales empleados presentan un comportamiento similar, manteniendo al estado cuádruplete como el estado de menor energía en todo el rango de distancia interatómica empleada.

Al analizar el comportamiento del Gap vertical (Figura 4.26), se puede apreciar que tanto los cálculos obtenidos con MP2 como los cálculos realizados con los funcionales presentan un comportamiento que presenta una misma tendencia, es decir, la descripción que presenta del Gap es consistente, de esta forma, este comportamiento es de esperar del resto de los funcionales empleados, dado que como se ha estudiado se presenta una descripción uniforme al analizar el comportamiento energético.

Del comportamiento mostrado se mantiene una descripción del Gap de espín en un amplio rango de distancias, siempre dependiendo del funcional empleado, así en el caso del funcional B-LYP presenta una descripción con pequeñas variaciones en la descripción del Gap en un rango de 1.6 Å a 2.6 Å, el funcional B-P86 presenta esta misma descripción entre 1.6 Å y 3.2 Å, en el caso de los cálculos MP2 no es claro observar esta región pero de acuerdo al comportamiento mostrado con los funcionales se puede decir que esta descripción se da en la región comprendida de 1.7 Å a 3.2 Å.

Asimismo del comportamiento mostrado en la variación del Gap vertical se puede decir que se obtendría un comportamiento más aceptable en el rango de trabajo de 1.6 Å a 2.3 Å.

En un intento de extrapolar los resultados obtenidos hacia el resto de los funcionales se puede pronosticar un comportamiento similar en la descripción del Gap de espín en un rango entre 1.6 Å y 2.8 Å, por lo que se puede esperar que cualquier descripción que se realice, para una propiedad que presente una dependencia intrínseca con la energía del sistema, presente una descripción uniforme si se realiza el estudio en el rango indicado, de esta forma las variaciones en el Gap de espín previamente estudiadas en la molécula de Li-Si, las cuales al considerar la geometría obtenida de los cálculos QCISD(T) se encuentran en la región más adecuada para la descripción, y por lo tanto, pueden considerarse como una descripción adecuada del Gap de espín, aun cuando se presenta una variación importante en la geometría del sistema. Asimismo, los resultados que de un estudio con la función de Fukui de espín se obtengan en esta misma región resultan ser representativos.

5) CONCLUSIONES DEL ESTUDIO LOCAL DEL PROCESO DE CAMBIO DE MULTIPLICIDAD

De los resultados obtenidos con los diferentes funcionales estudiados en este capítulo, es claro que resulta de gran importancia describir adecuadamente las contribuciones de intercambio y correlación, para de esta forma, describir adecuadamente el cambio de la distribución del espín asociada a una redistribución de carga eléctrica debida a la influencia de un campo externo, producto del acercamiento de otra especie química en el transcurso de una reacción, o bien un cambio de geometría que favorezca la conformación del sistema químico, en condiciones distintas a las que conforman el estado basal de la especie.

Dentro de los funcionales que mejor describen los efectos involucrados en la redistribución de carga y de espín se encuentran los funcionales que presentan una descripción de la correlación realizando correcciones por gradientes (LYP, P86), es decir, los efectos semilocales que se incluyen al incorporar los efectos de la variación de la posición, resultan de gran importancia para describir adecuadamente la contribución de correlación, y por lo tanto de la energía total de un sistema multielectrónico. Asimismo se puede decir que aun cuando se utilice un funcional híbrido, que tienda a diluir los efectos de correlación presentados, la descripción que se realiza a un sistema, puede no verse significativamente afectada por el efecto de "dilución de la correlación" producida por la combinación con funcionales poco correlacionados. Debido a esto es de esperar que la calidad de las predicciones que ofrezcan los funcionales, mejoren al incluir mayores contribuciones de las derivadas de la densidad y otras dependencias no locales.

Es importante hacer notar que para realizar una buena predicción del Gap de espín, mediante el potencial y la dureza de espín es necesario, que este sea mayor a 5 kcal/mol.

De acuerdo con el análisis de resultados que se ha obtenido se puede hacer notar, que en la ecuación 4.1 el termino a primer orden sólo impone de una manera general la tendencia de la predicción, mientras que el termino de segundo orden resulta fundamental para realizar un trabajo predictivo de calidad. Si se considera el comportamiento hasta este punto, se puede especular que el siguiente termino de la serie puede ser indispensable para realizar una predicción exacta del comportamiento de la energía en el proceso de transición.

Como un complemento a la información que se ha presentado, se incluyen los coeficientes de correlación obtenidos por el método de mínimos cuadrados, para los distintos funcionales utilizados, para de esta forma resaltar las capacidades predictivas de la estimación del Gap de espín a partir de la ecuación 4.1. Con el fin de dar un respaldo estadístico a estos resultados se incluyen adicionalmente las correlaciones estadísticas de estos valores.

| Método | Gap 1 vs 1° orden | Gap 1 vs 2° orden | Ref vs Gap 3 | Gap 1 vs Gap 3 |
|-----------------|----------------------|----------------------|-----------------|-------------------|
| HF (lanl2dz) | 0.9926 | 0.9906 | 0.9368 | 0.9974 |
| VWN(1) | -- | -- | 0.9691 | -- |
| VWN(2) | 0.9760 | 0.9988 | 0.9605 | 0.9919 |
| HF | 0.9504 | 0.9866 | 0.9039 | 0.9981 |
| S-VWN | 0.9951 | 0.9997 | 0.9882 | 0.9458 |
| S-P86 | 0.9936 | 1.0000 | 0.9911 | 0.8566 |
| X α -P86 | 0.9941 | 0.9997 | 0.9889 | 0.9499 |
| B-P86 | 0.9888 | 0.9997 | 0.9887 | 0.9397 |
| B-PL | 0.9880 | 0.9997 | 0.9860 | 0.9279 |
| B-LYP | 0.9920 | 1.0000 | 0.9857 | 0.9327 |
| B h&h | 0.9323 | 0.9979 | 0.9770 | 0.9140 |
| B h&h LYP | 0.9395 | 0.9999 | 0.9793 | 0.9143 |

Tabla 4.20 : Los coeficientes de correlación por el método de mínimos cuadrados, para los halocarbonos.

| Método | Gap 1 vs 1° orden | Gap 1 vs 2° orden | Ref. vs Gap 3 | Gap 1 vs Gap 3 |
|-----------------|----------------------|----------------------|------------------|-------------------|
| HF (lanl2dz) | 0.9694 | 0.9077 | 0.8954 | 0.9206 |
| VWN(1) | -- | -- | 0.9678 | -- |
| VWN(2) | 0.9281 | 0.9857 | 0.8916 | 0.9286 |
| HF | 0.7782 | 0.9487 | 0.7633 | 0.9875 |
| S-VWN | 0.9901 | 0.9936 | 0.9518 | 0.7004 |
| S-P86 | 0.9950 | 0.9785 | 0.9871 | 0.9646 |
| X α -P86 | 0.9846 | 0.9905 | 0.9878 | 0.6867 |
| B-P86 | 0.9894 | 0.9864 | 0.9247 | 0.6975 |
| B-PL | 0.9927 | 0.9888 | 0.8797 | 0.6798 |
| B-LYP | 0.9842 | 0.9921 | 0.8930 | 0.6869 |
| B h&h | 0.7476 | 0.9892 | 0.8818 | 0.6248 |
| B h&h LYP | 0.7251 | 0.9991 | 0.8375 | 0.6070 |

Tabla 4.21 : Los coeficientes de correlación del análisis estadístico, para los halocarbonos.

Capítulo 5:

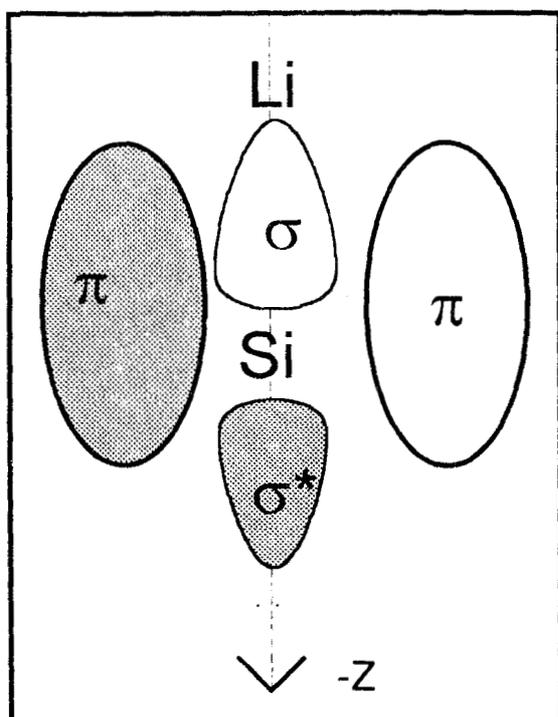
Estudio del comportamiento local en la distribución del espín electrónico.

CONTENIDO DEL CAPÍTULO

- 1) Antecedentes:95
- 2) La función de Fukui de espín en el plano "YZ" de la molécula de Li-Si.....100
- 3) La función de Fukui de espín en el plano "XZ" de la molécula de Li-Si.....112
- 4) Conclusiones del análisis de la función de Fukui de espín en la molécula de Li-Si.123

1) ANTECEDENTES:

El radical Li-Si se estudió en el capítulo anterior, con diferentes funcionales de intercambio y correlación, desde el punto de vista de una propiedad global (el Gap de espín). De los resultados que se obtuvieron por este estudio, no se puede decir con certidumbre cual es el funcional que mejor se aproxima a la descripción de un cálculo CI (la cual es considerada como la descripción exacta del sistema), es decir, cual es el funcional que logra la mejor descripción de un sistema químico. Dado que el estudio de una propiedad global sólo presenta la información como un número asociado a una característica del sistema, no necesariamente contiene toda la información sobre las características de reactividad y las trayectorias de reacción que se pudiesen presentar ante una alteración en el entorno del sistema.



Si se desea obtener una descripción más completa del sistema es necesario realizar un estudio que refleje lo que ocurre en cada región del espacio del sistema (propiedades locales). En este caso, para comprender el fenómeno de la transición entre estados de diferente multiplicidad, se selecciona la función de Fukui de espín. Con el objeto de facilitar la interpretación de los resultados, se analizará el comportamiento de la función de Fukui de espín ($f_{NS}(\vec{r})$) en las regiones que se muestran en el diagrama mostrado en la Figura 5.1. Este esquema describe la distribución espacial de la molécula y da una representación de la ubicación espacial de los orbitales moleculares, asimismo puede servir para describir moléculas similares, tales como Li-B y Li-C.

Figura 5.1: Esquema de la orientación de la molécula de Li-Si mostrando la orientación utilizada, y los orbitales moleculares del sistema.

El comportamiento inusual de las moléculas de Li-Si, Li-B y Li-C, las cuales presentan un estado basal de alta multiplicidad (triplete en Li-B, cuádruplete en Li-Si y Li-C) se ha descrito^[81] con base en las interacciones entre los diferentes orbitales moleculares. La explicación se basa en el hecho de que en vez de presentar una doble ocupación del orbital molecular σ , seguida de la doble ocupación del orbital σ^* (los cuales se pueden formar mediante los orbitales de valencia s del no metal y la formación de un orbital híbrido sp del litio), y el resto de los electrones del sistema se distribuyen en los orbitales

moleculares π . Debido a la interacción electrónica y a los efectos de correlación, se ha observado (mediante cálculos CI) que en el caso de Li-B se tiene una configuración del estado basal $\sigma^2 \sigma^{*1} \pi^1$, y para Li-Si y Li-C se tiene la configuración $\sigma^2 \sigma^{*1} \pi^2$ ^[81].

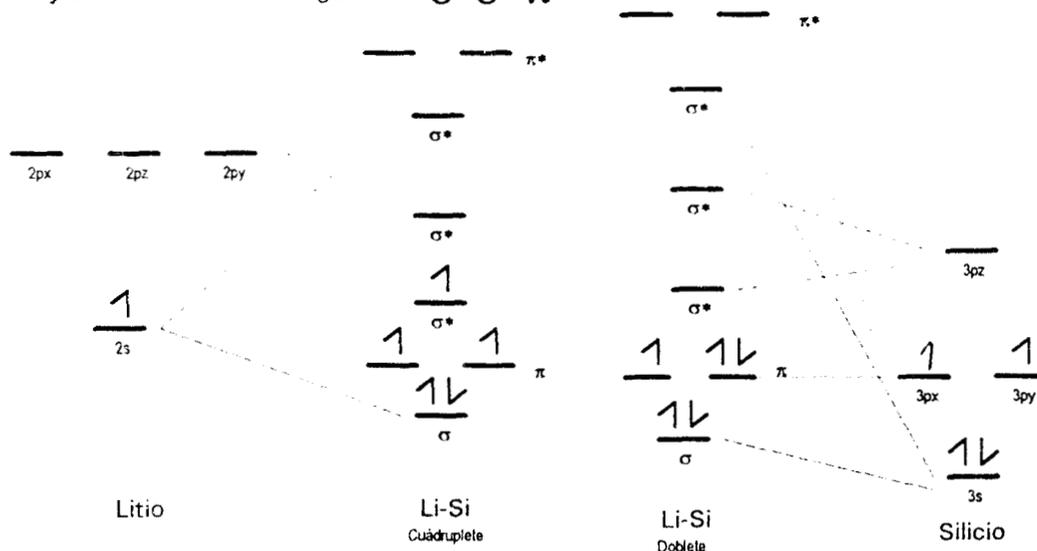


Figura 5.2: Diagrama de orbitales moleculares para el sistema de estudio.

Como una primera aproximación, se ha atribuido una parte importante del efecto de correlación electrónica al efecto inducido por las diferencias de electronegatividad que presentan los componentes del sistema^[81], sin embargo, al hablar de electronegatividad se considera la capacidad que tiene un sistema para cambiar electrones con el sistema, por lo tanto se está hablando de una propiedad global y no se tiene la información de que es lo que ocurre localmente en cada región.

El presente estudio tiene por objeto, además de comparar las descripciones obtenidas con los distintos funcionales, evaluar cuáles son los efectos producidos localmente al alterar la distribución de carga, y por ende la densidad de espín en un sistema químico. Dado que el estudio del capítulo anterior se ha concentrado principalmente en los efectos globales de la redistribución del espín, la manera más adecuada para observar los efectos de la redistribución electrónica en el sistema, de una manera local, consiste en el estudio del comportamiento de las variaciones producidas en la densidad electrónica del sistema ante cambios en el número de ocupación de los orbitales. Este estudio corresponde a uno de los coeficientes de respuesta del sistema que está asociado con las funciones generalizadas de Fukui: **La Función de Fukui de espín** : $f_{NS}(\vec{r})$, la cual se describe en el capítulo 3.

Al realizar un análisis que incluya la descripción de una propiedad local del sistema, se debe considerar un volumen en el cual esté contenida la molécula de estudio. De tal forma que la mayor parte (cerca del 99%) de la distribución electrónica del sistema de estudio esté contenida en dicho volumen. De esta forma, se puede decir que para lograr una aceptable descripción de las

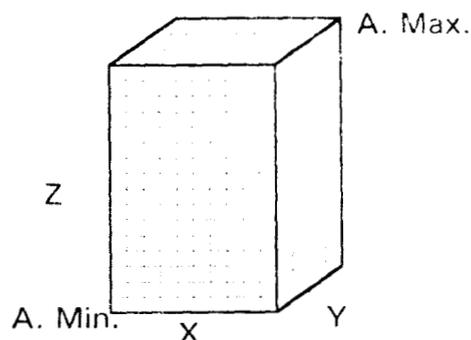
características del sistema de estudio, se debe considerar como mínimo un margen de 2.5Å alrededor de la molécula, para de esta forma lograr generar un volumen acorde al criterio anterior.

Para lograr obtener una descripción adecuada de la densidad electrónica del sistema se debe considerar el hecho de que la densidad varía significativamente cerca de las regiones de los núcleos atómicos. Debido a esto, se debe ser cuidadoso en la selección de la malla en que se considerará. Esta selección debe representar un equilibrio entre la descripción adecuada de la densidad electrónica en el espacio seleccionado y la cantidad de información que se tiene por el número de puntos que conforman la malla. En este trabajo se utilizó una separación entre los puntos de la malla del orden de 0.2Å en cada eje ortonormal. De esta forma se tiene una descripción detallada del comportamiento de la densidad electrónica, cubriendo satisfactoriamente el volumen seleccionado.

Se realizó un estudio del comportamiento local de la densidad electrónica durante la transición del estado basal al primer estado excitado del sistema, partiendo de la geometría del estado basal de la molécula de Li-Si obtenida de cálculos QCISD(T)^[81]. Como se hizo notar en el capítulo anterior los cambios de la geometría durante la transición de estados (en el intervalo de 1.6Å a 2.3Å), no resultan significativos en la descripción del Gap de espín del sistema, por lo que se podría esperar que no se presentasen cambios apreciables en la descripción de la densidad electrónica (si sólo se consideran los efectos de los electrones de valencia aproximación tiene mayor validez). Los cálculos involucrados en el presente estudio se realizaron con la base 6-31G*, en el programa Gaussian 92 DFT. Como no es posible evaluar la densidad electrónica (con este programa) con el método QCISD(T), para obtener valores con alta correlación se emplean cálculos QCISD. De esta forma se procede al cálculo de densidades electrónicas con los métodos QCISD, HF, S-VWN, X -P86, B-PL, B-P86 y B-LYP, para posteriormente obtener las funciones de Fukui correspondientes.

Con el fin de obtener una descripción más detallada se puede considerar un proceso en dos etapas, la primera de las cuales consiste en realizar una transición vertical del sistema, con lo cual se mantiene la geometría constante, y posteriormente se permite la relajación del sistema, para llegar al estado final de la transición adiabática. Con base en estas consideraciones se puede realizar un estudio de la transición vertical para posteriormente describir la transición adiabática. De esta forma, los cambios en la distribución de la densidad electrónica tienen contribuciones debidas al potencial externo.

En la geometría de referencia, la distancia interatómica es de 2.355Å. Al considerar la forma de realizar el cálculo, se tiene que el eje de mayor simetría de una molécula se encuentra orientada en el eje Z del sistema de coordenadas. La orientación elegida en este caso fue ubicar al átomo de litio en el origen del sistema coordenado, y orientando al átomo de silicio hacia la dirección negativa del eje Z. Con esta información y con las consideraciones descritas previamente, se puede generar el volumen de trabajo:



Arista mínima : $x = -3.0\text{\AA}$ $y = -3.0\text{\AA}$ $z = -5.0\text{\AA}$

Arista máxima: $x = 3.0\text{\AA}$ $y = 3.0\text{\AA}$ $z = 3.5\text{\AA}$

Malla empleada: $45 \times 45 \times 45$

Figura 5.2: Esquema de la orientación del volumen seleccionado para el estudio de la función de Fukui de espín.

Con el programa G92DFT sólo se obtiene la información numérica sobre los valores de la densidad electrónica en una malla tridimensional como la mostrada en la Figura 5.2. Para analizar el comportamiento de la densidad es necesario recurrir a programas de visualización que permitan observar claramente el comportamiento de estas cantidades en distintas regiones del espacio. En este trabajo se recurre al programa de visualización VU^[71] para buscar las regiones del espacio que presenten la información más relevante, posteriormente se refina el mallado en los planos de mayor interés, estudiando de esta forma las regiones bidimensionales que presenten la mejor descripción de lo que ocurre con la distribución de carga. Asimismo estos planos se pueden analizar más fácilmente mediante la aplicación de las utilerías del programa SPYGLASS^[85], con el cual se obtienen los diagramas de contornos.

De los resultados obtenidos mediante la visualización, se obtiene que las regiones con mayor información en el caso de la función de Fukui de espín, son las regiones cercanas al eje interatómico con un margen de variación de 0.3\AA , alrededor de este eje. Al considerar que la molécula está orientada en el eje Z, se tiene que las variaciones más significativas se presentan en el plano "YZ", seguidas en importancia de las variaciones observadas en el plano "XZ".

Tomando como referencia los resultados obtenidos con alta correlación (QCISD) y como contraste los resultados sin correlación (HF), se procede a comparar los resultados que se obtienen con los distintos funcionales de intercambio y correlación. Los funcionales que se utilizan son un grupo representativo de los funcionales que describen tanto en forma local, como en forma no local, las contribuciones de intercambio y correlación: **S-VWN**, **X α -P86**, **B-PL**, **B-P86**, **B-LYP**.

En los resultados obtenidos del estudio de la función de Fukui de espín se observa de una manera general que el átomo de litio aparece prácticamente aislada del resto de la molécula, se puede observar una transferencia de carga de la región π a la región σ^* . Estos resultados están de acuerdo con las explicaciones^[81] obtenidas con anterioridad.

Para lograr un estudio sistemático, es necesario comparar los efectos de la función de Fukui de espín en una misma región del espacio manteniendo una misma escala. Para lograr esto hay que

recurrir a una descripción en la cual esté contenido el espectro de variación de la Fukui de espín. Esto se logra utilizando una **escala común**, sin embargo, el uso de la escala común, no resulta del todo satisfactorio dado que en cada método se tienen variaciones importantes sobre la escala promedio. Para evitar esta **perdida parcial** de la información, se realiza adicionalmente, un estudio utilizando para cada funcional una **escala independiente** la cual refleja claramente la información ofrecida por el funcional empleado.

La forma de obtener los rangos en cada escala empleada en estos estudios, consistió en obtener los valores máximos y mínimos de la función de Fukui de espín en el volumen de trabajo (con VU), y a partir de estos valores se selecciona (con SPYGLASS) la cantidad de contornos con los que se presenta la información obtenida en el plano de interés. De esta forma para un cálculo dado, se tiene que las escalas empleadas en el estudio resultan ser constantes en los diferentes planos empleados para el mismo. En la representación del diagrama de contornos se deben seleccionar los valores de corte que se desean tomar en cuenta, sin embargo, no todos los valores seleccionados se presentan en el diagrama obtenido, debido a las características de cada funcional empleado.

Con base en estas consideraciones, se tiene que las escalas empleadas en el presente estudio son:

➤ **Escala común:** Min.: -0.039 part./A^3 Max.: 0.034 part./A^3 incremento 0.0037 part./A^3

➤ **Escalas Independientes:**

| Método | Mínimo (part./A^3) | Máximo (part./A^3) | Incremento (part./A^3) |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| QCISD: | -0.030 | 0.026 | 0.001 |
| HF | -0.039 | 0.029 | 0.0023 |
| S-VWN | -0.046 | 0.037 | 0.0028 |
| X α -P86 | -0.042 | 0.036 | 0.0026 |
| B-PL | -0.040 | 0.036 | 0.0025 |
| B-P86 | -0.039 | 0.036 | 0.0025 |
| B-LYP | -0.039 | 0.035 | 0.0025 |

Tabla 5.1: Características de las escalas independientes.

La función de Fukui de espín $f_{NS}(\bar{r})$, en este caso se calcula con la expresión direccional:
$$f_{NS}(\bar{r}) = \frac{1}{2} \left(\rho^{(\text{Doblete})}(\bar{r}) - \rho^{(\text{Cuádruplete})}(\bar{r}) \right)$$
. Tomando en cuenta que las densidades electrónicas son cantidades positivo definidas, se tiene que los valores negativos de la función $f_{NS}(\bar{r})$, representan regiones en las que la contribución dominante es debida al estado cuádruplete, mientras que los valores positivos son regiones donde la contribución fundamental son las del estado doblete; y además, las regiones cuyo valor es cero, corresponden a regiones donde las densidades de ambos estados son idénticas.

2) LA FUNCIÓN DE FUKUI DE ESPÍN EN EL PLANO "YZ" DE LA MOLÉCULA DE LI-SI

Para presentar el análisis de los resultados obtenidos con el estudio de la función de Fukui de espín, se seleccionan en primer termino, los diagramas de contornos correspondientes a las proyecciones en los planos YZ, que corresponden a los valores obtenidos utilizando los cortes con $X = -0.15\text{Å}$, 0.0Å y 0.15Å .

Con esta selección de planos, se muestran las variaciones observadas en el comportamiento de la función $f_{NS}(\vec{r})$, siguiendo una trayectoria que contiene al plano molecular, y muestra la región en la cual se presentan los cambios más significativos en la distribución electrónica.

En primer termino se muestran los diagramas de contorno obtenidos para el corte $X = -0.15\text{Å}$ utilizando la "escala común", (Figura 5.4):

En la descripción obtenida con el método QCISD se observa que en la transición del estado basal al primer estado excitado hay un flujo de carga de la región π hacia el átomo de litio y a la región σ^* . Por otra parte, en la región π la principal contribución es la que corresponde al estado basal, en la región σ^* se observa una acumulación de carga correspondiente al estado excitado. En la descripción de la región σ de enlace, la cual corresponde a la región del eje interatómico, se puede notar que en la región cercana a la posición del átomo de litio (cercana a Li). Se presenta una acumulación de carga en el estado doblete, que presenta un comportamiento asimétrico, asimismo en la región cercana al átomo de silicio (σ cercana a Si) se aprecia una pequeña acumulación de carga en el átomo de silicio para el estado doblete, junto con una región (sobre la anterior) que en el estado basal mantiene una pequeña acumulación de carga.

Por el análisis de la función $f_{NS}(\vec{r})$ se puede confirmar la configuración electrónica tanto del estado basal como del primer estado excitado, de acuerdo a la configuración previamente obtenida^[81], se puede hablar de la existencia de un flujo de carga de la región π hacia las regiones σ^* , σ y hacia el átomo de litio ($\sigma^2 \sigma^{*1} \pi^2 \rightarrow \sigma^2 \sigma^{*2} \pi^1$).

Los resultados obtenidos con el modelo HF destacan en primer lugar debido a que prácticamente dan origen a una predicción totalmente contraria a la obtenida con QCISD, posiblemente debido a la que relativa cercanía energética de los orbitales π y σ^* sea comparable a la energía de correlación del sistema, es decir, la falta de la correlación origina el fenómeno de inversión de orbitales. Con estos resultados se puede hacer notar la importancia que tienen las correcciones a la densidad mediante las contribuciones por correlación.

En el diagrama obtenido para HF, se puede apreciar, que en la región σ^* se presenta una mayor acumulación de carga para el estado doblete, respecto a la que se obtiene en el estado cuádruplete, este mismo fenómeno se puede apreciar en los orbitales correspondientes a la región π , la región σ y

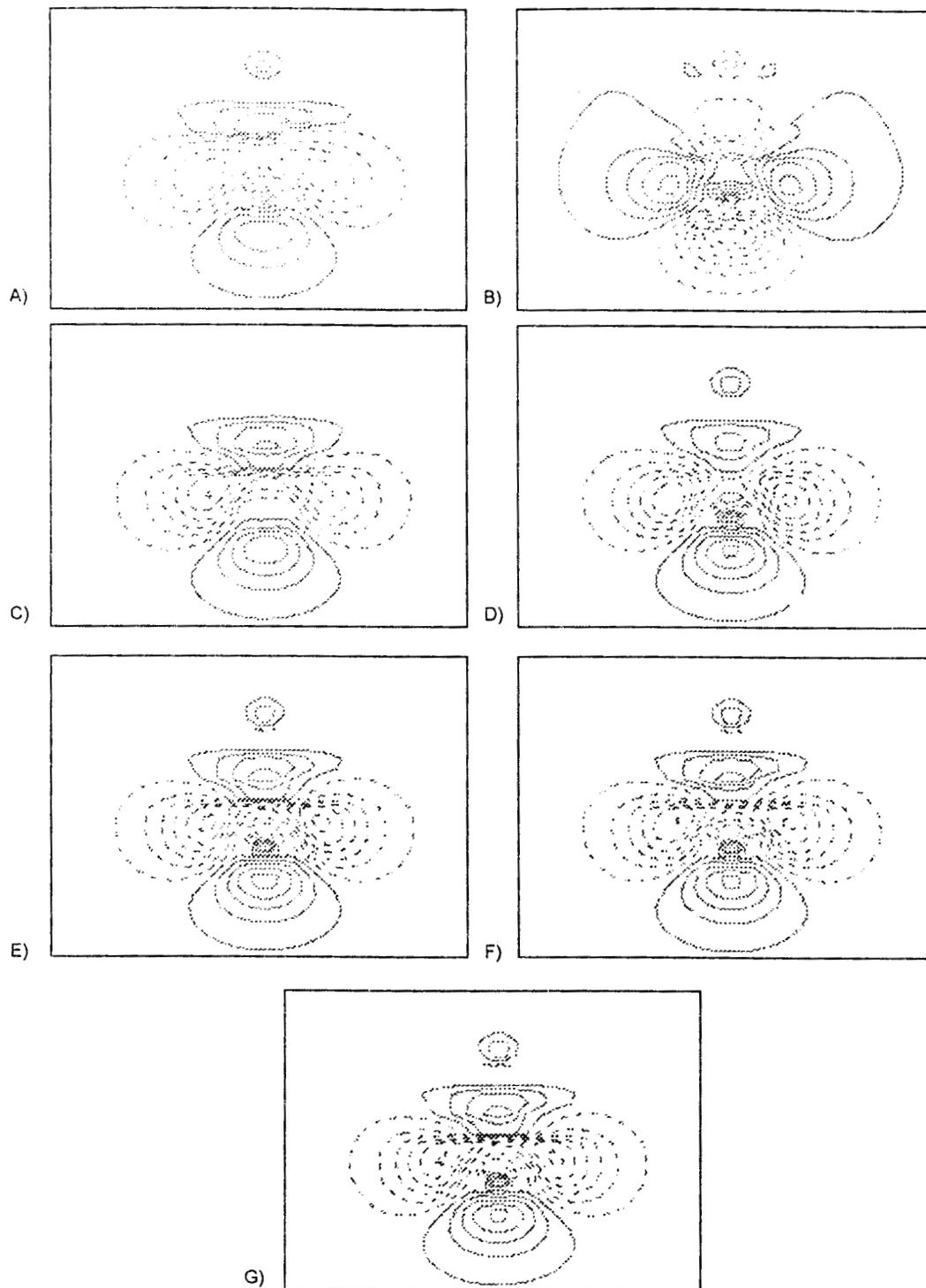


Figura 5.4: Diagramas de contorno en el plano "YZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $X = -0.15 \text{ \AA}$, utilizando la "escala común" para los métodos: A) **QCISD**, B) **HF**, C) **S-VWN**, D) **X α -P86**, E) **B-PL**, F) **B-P86**, G) **B-LYP**.

las regiones de los átomos de litio y silicio. Una de las principales diferencias que se pueden apreciar en la distribución electrónica del estado excitado se encuentran en la región π , la cual se presenta orientada hacia el átomo de litio, a diferencia de la orientación que se presenta en los resultados obtenidos con QCISD. Al observar las características de esta región se puede apreciar un efecto de relajamiento de la distribución electrónica, dado que esta tiende a ocupar un volumen mayor respecto a la que se tiene en QCISD. En la región σ cercana a Li, se puede apreciar una importante contracción en la distribución de carga, en el estado basal, debida a la interacción con el átomo de litio, el cual tiende a fortalecer el enlace.

En el caso del funcional **S-VWN**, se presenta un comportamiento con más cercano al obtenido con QCISD, excepto en la región del átomo de litio, en donde las densidades de los estados doblete y cuádruplete, al parecer tienen un valor muy parecido, razón por la cual no aparecen en el diagrama de contornos del sistema. Debido a la descripción incompleta del funcional en el término de Intercambio y correlación, es de esperar diferencias en la cantidad de carga acumulada en cada región de la molécula, tal como ocurre en las regiones π , σ^* y σ cercana a Li, donde se presenta una mayor cantidad de carga, y en la región σ , en la cual se presenta una menor densidad de carga. Otra de las diferencias que se pueden encontrar es la presencia de una asimetría en la región π , (la cual se nota por el número de contornos), presumiblemente debido a la descripción del electrón π asociado al estado doblete.

En el caso de los funcionales **X α -P86**, **B-PL**, **B-P86** y **B-LYP** se obtiene una descripción del sistema análoga a la obtenida con QCISD, sin embargo se observan diferencias cuantitativas, en la cantidad de carga obtenidas en cada región del espacio, una mayor distribución se presenta en las regiones π , σ^* y σ^* , en esta última, se puede observar una pequeña asimetría en la distribución, atribuible a los efectos de la transferencia de carga en el proceso de transición entre los diferentes estados.

En los funcionales que incluyen la descripción no local de intercambio propuesto por Becke, se puede apreciar en la región del átomo de litio una pequeña adición a la distribución de carga.

Tanto los resultados obtenidos con el modelo QCISD, como los obtenidos con los distintos funcionales derivados del modelo DFT ofrecen una descripción equivalente, sin embargo, no es posible apreciar una diferencia significativa entre los resultados aportados por cada funcional. Con el fin de apreciar las diferencias entre los distintos funcionales, que fundamentalmente se aprecian en diferentes valores en la densidad de carga, es necesario cambiar la escala utilizada en la interpretación de los resultados, sin embargo, un cambio homogéneo en la escala tendría como consecuencia una interpretación equivalente a la previamente realizada, por este motivo, se sugiere que en cada metodología empleada se utilice una escala independiente, para de esta forma lograr apreciar todos los efectos que puede describir el método empleado.

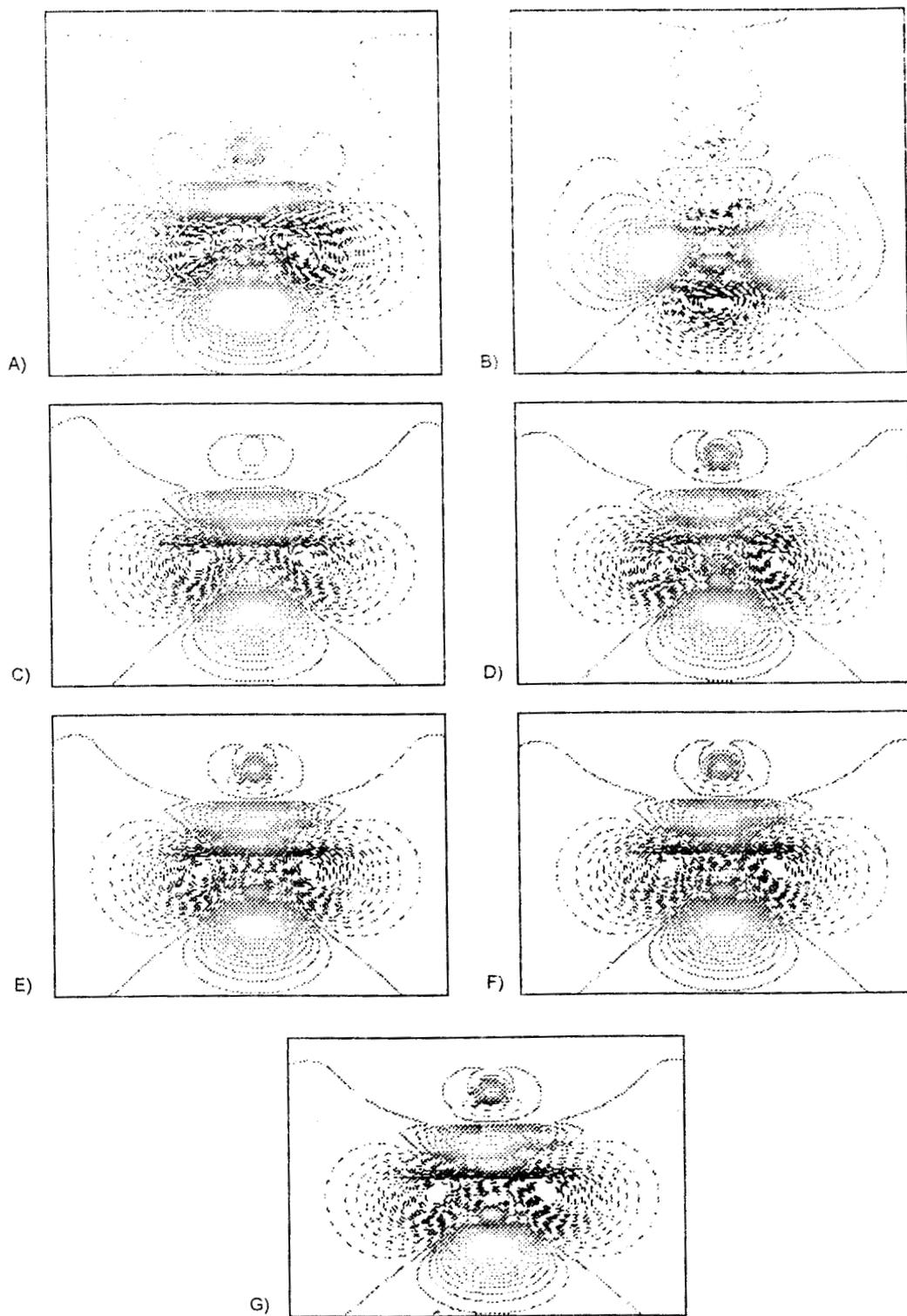


Figura 5.5: Diagramas de contorno en el plano "YZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $X = -0.15 \text{ \AA}$, utilizando la "escala independiente" para los funcionales: A) **QCISD**, B) **HF**, C) **S-VWN**, D) **X α -P86**, E) **B-PL**, F) **B-P86**, G) **B-LYP**.

La Figura 5.5 muestra los diagramas de contorno obtenidos correspondientes al plano generado con el corte $X = -0.15\text{\AA}$, utilizando la "escala independiente" de donde se obtiene el siguiente análisis de resultados:

En el diagrama correspondiente a los cálculos QCISD se muestra, como una característica adicional a las obtenidas previamente, la posible existencia de una contribución adicional de los orbitales moleculares p del átomo de litio para el estado doblete, los cuales interactúan con la región σ cercana al litio. Adicionalmente se observa en la parte superior de la molécula una contribución a la densidad electrónica del estado basal la cual se aleja de la región definida por el eje interatómico. Esta contribución podría interpretarse como la influencia de un efecto repulsivo con la densidad de carga del átomo de litio, y conforme se aleja de la molécula se observa una distribución de carga que sugiere la presencia de un efecto atractivo (se observa una convergencia hacia el eje interatómico). Aun cuando estas distribuciones sean debidas a la topología de la superficie estudiada, dadas sus características en el resto de este trabajo se consideraran como efectos electrostáticos, debido a que de esta forma se presenta una explicación que describe un fenómeno físico, lo cual es más sencillo que una descripción basada en la topología del cambio en la densidad.

Por otra parte, en la región σ^* se aprecia un hueco en la distribución de carga, esto mismo se aprecia en la región σ cercana a Li, esta distribución electrónica está asociada con la escasa cantidad de carga presente en la región. En contraste se aprecia que en el estado basal la región π presenta una alta concentración de carga. Otra de las características importantes que se observan es la "envoltura electrónica" que en el estado basal se presenta alrededor del átomo de litio, es decir, en la transición de estados se presenta una contracción de la densidad electrónica en la región del átomo de litio, asimismo un efecto similar en menor escala se aprecia en la región del átomo de silicio.

En el diagrama correspondiente a los cálculos HF, se observa que los orbitales moleculares de la región π presentan una menor ocupación en el estado doblete de lo que corresponde al cuádruplete en los cálculos QCISD, un fenómeno equivalente se presenta en la región σ^* . En la parte superior del diagrama se aprecia un efecto "atractivo" que se presenta en el estado doblete a lo largo del eje interatómico, y en este mismo sentido, se presenta una acumulación de carga en una región lejana a la molécula, con una posible interacción con el átomo de litio. Una de las características que destacan en el diagrama de contornos es la descripción de los orbitales p del átomo de litio, los cuales, contrariamente a lo esperado siguiendo la tendencia de inversión de orbitales mostrada por el método HF, presentan una descripción consistente con lo que predice QCISD. Debido a estas características se puede decir que la falta de correlación que presenta HF resulta ser un factor importante si se desea obtener una descripción adecuada del comportamiento electrónico.

En el caso de los resultados obtenidos con los funcionales basados en la DFT, destaca como una característica importante, en su descripción de la molécula, un efecto repulsivo en la parte superior de los diferentes diagramas para la distribución electrónica correspondiente al doblete, contrario a lo que

predice QCISD. Además en esta distribución no se presenta el efecto atractivo que se observa en regiones más alejadas de átomo de litio, como se puede observar en QCISD. En la región correspondiente al átomo de litio se observa un efecto de atracción mucho mayor para el estado doblete creando de esta manera una envoltura electrónica presente en el estado excitado. En la región del átomo de silicio, únicamente se tiene un efecto de inversión de orbitales.

Estas contribuciones aun cuando presentan un comportamiento diferente al esperado (QCISD), no tienen una importancia relevante en la descripción de la distribución de carga, debido a que se encuentran en una zona donde es de esperar que las poblaciones electrónicas sean mínimas.

Al comparar los resultados obtenidos con los diferentes funcionales empleados, se notan diferencias apreciables en las cantidades de carga acumuladas en las regiones π , para el estado basal, y las regiones σ cercana a Li y σ^* en el estado excitado. Así mismo se aprecia una región de acumulación de carga cercana al átomo de litio para el estado basal. Al comparar el comportamiento de carga en estas regiones se pueden comenzar a distinguir las diferencias aportadas por cada uno de los funcionales.

De estos resultados se puede resaltar la importancia que las contribuciones de intercambio y correlación ofrecen en la descripción adecuada de la redistribución de carga en el sistema, y en la medida en que esta contribución se aproxime al valor exacto, la capacidad descriptiva del modelo empleado mejora.

Continuando con el estudio del comportamiento de la redistribución en los diferentes planos "YZ", se presentan los efectos obtenidos en el **plano molecular** utilizando la "escala común" ($X= 0.00\text{\AA}$, Figura 5.6) en donde se obtienen los siguientes resultados:

En el caso de **QCISD** se observa para el estado cuádruplete una traslape de importancia entre los orbitales moleculares de la región π y los orbitales que se encuentran en la región σ cercana a Si. Al ocurrir la transición, la carga es transferida tanto hacia el átomo de silicio, como a las regiones σ^* y σ cercana a Li además de la región que describe al átomo de litio. En la región σ cercana a Li, se observa una contribución asimétrica, similar a la que se encuentra en el corte con $X = -0.15\text{\AA}$.

En el caso de los cálculos basados en **DFT**, se presenta una descripción consistente con QCISD. Se presentan pequeñas diferencias en la cantidad de carga de las diferentes regiones de la molécula, principalmente al analizar la región de la interacción del átomo de silicio con los orbitales moleculares π . En el caso del funcional **S-VWN** se presentan las diferencias más importantes, aun cuando se mantiene la descripción adecuada del sistema.

En los resultados obtenidos con el método **HF**, además de las peculiaridades de los resultados previamente analizadas, se presenta un efecto de "relajación" en la región π del estado doblete, la cual presenta una mayor amplitud, y por lo tanto presenta un traslape mayor con los orbitales p del átomo de Litio.

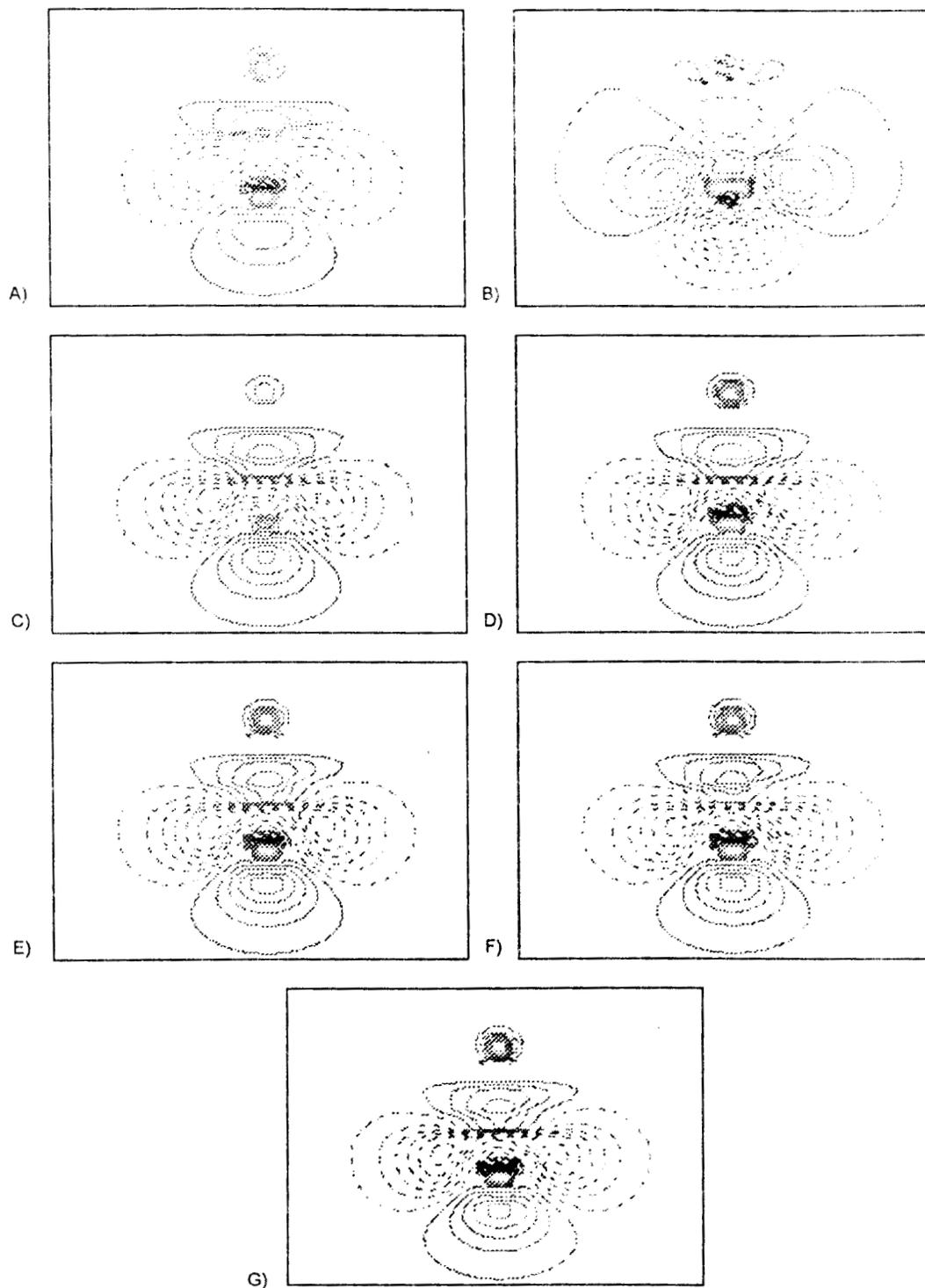


Figura 5.6: Diagramas de contorno en el plano "YZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $X = 0.00 \text{ \AA}$, utilizando la "escala común" para los métodos: A) QCISD, B) HF, C) S-VWN, D) $X\alpha$ -P86, E) B-PL, F) B-P86, G) B-LYP.

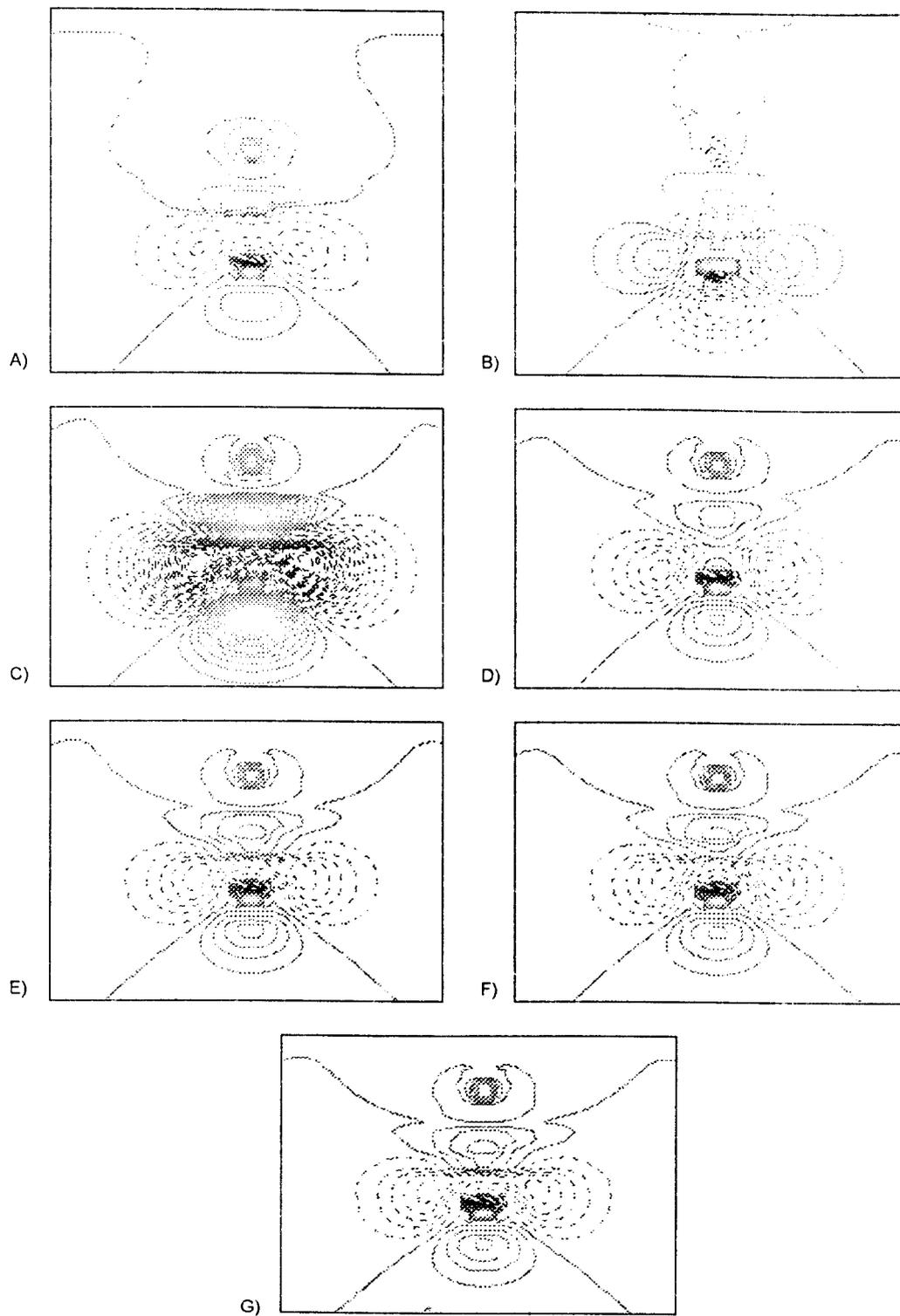


Figura 5.7: Diagramas de contorno en el plano "YZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $X= 0.00 \text{ \AA}$, utilizando la "escala independiente" para los métodos: A) QCISD, B) HF, C) S-VWN, D) $X\alpha$ -P86, E) B-PL, F) B-P86, G) B-LYP.

Considerando la escasa información adicional que presentan los resultados en el **plano molecular**, surge nuevamente la necesidad de buscar una mayor información mediante el cambio hacia la "**escala independiente**" (Figura 5.7), donde los resultados más importantes son:

El método **HF**, como sucede con el corte con $X = -0.15 \text{ \AA}$, presenta una distribución de carga en la región lejana a la molécula (en la parte superior del diagrama de contornos), además presenta una disminución importante en las contribuciones de los orbitales p del átomo de litio, y la región σ cercana a litio. El funcional **S-VWN** presenta un comportamiento irregular respecto al resto de los funcionales empleados, notorio en la gran cantidad de carga que presenta en las diferentes regiones de la molécula. En contraste, el funcional **X α -P86** presenta una descripción en donde es notoria una deficiencia de carga, aun cuando esta no es tan importante. En estos dos casos no se presenta una diferencia importante en la calidad descriptiva del método, dado que en ambos casos se presenta un comportamiento que corresponde al que se encuentra con **QCISD**.

En el caso de las interacciones débiles (contornos alejados del eje interatómico), tanto **QCISD** como los modelos **DFT** ofrecen una misma descripción, en cuanto a que son contribuciones atribuibles al estado doblete. sin embargo, el comportamiento presenta variaciones no muy importantes. Mientras que en los modelos **DFT** se aprecia un efecto "repulsivo" en la región del átomo de litio, el cuál es compensado por un efecto "atractivo" en la región más alejada del átomo.

El método **QCISD** presenta un efecto atractivo en la región del átomo de litio, por otra parte se observa que la contribución de los orbitales p del átomo de litio presentan traslape con la región σ cercana a Li. Estos fenómenos dan un apoyo a la interpretación electrostática de los efectos topológicos presentados en la distribución de carga. Asimismo se puede incluir un efecto adicional en la distribución de carga dado que en el diagrama de contorno se observa la envoltura electrónica que presenta el átomo de litio en el estado doblete.

En la región superior del átomo de litio se aprecia, en primer lugar un efecto repulsivo, en la zona de interacción débil, la cual conforme se aleja de la molécula tiende a invertirse, y se observa que presenta un efecto atractivo, respecto al eje interatómico.

Al continuar el estudio, con los diferentes cortes al plano "YZ", continuando con el sentido presentado hasta el momento, se encuentran los planos generados con el corte $X = 0.15 \text{ \AA}$ (Figuras 5.8, 5.9). Al analizar los resultados en estos planos, no se encuentra información adicional a la previamente obtenida, sin embargo, al observar la información proveniente de estos resultados y comparándola con los resultados previamente obtenidos, se puede encontrar una tendencia en los diferentes planos estudiados, la cual refleja la presencia de un plano de simetría, el cual se encuentra localizado en el plano molecular.

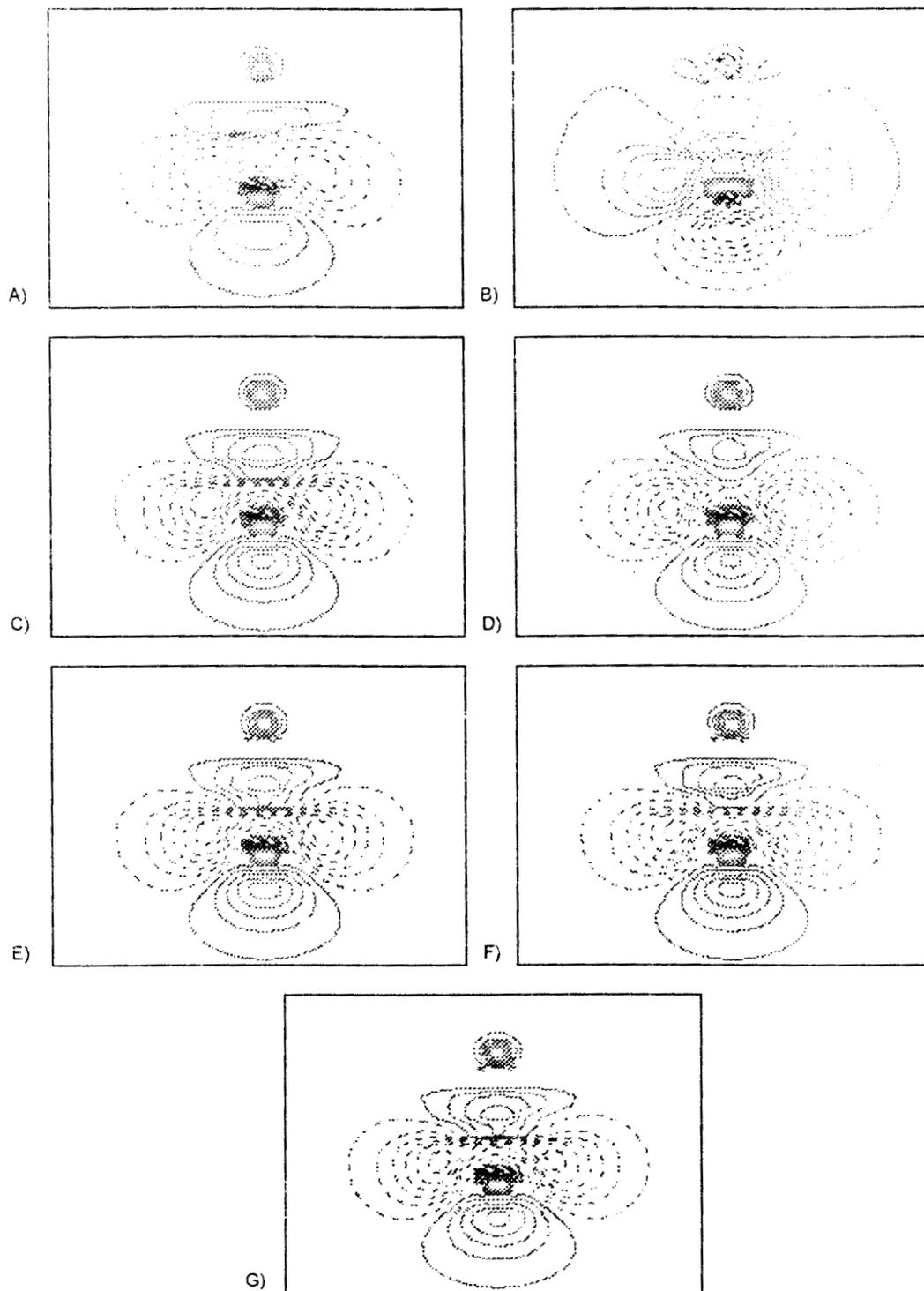


Figura 5.8: Diagramas de contorno en el plano "YZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $X=0.15 \text{ \AA}$, utilizando la "escala común" para los métodos A) QCISD, B) HF, C) S-VWN, D) $X\alpha$ -P86, E) B-PL, F) B-P86, G) B-LYP.

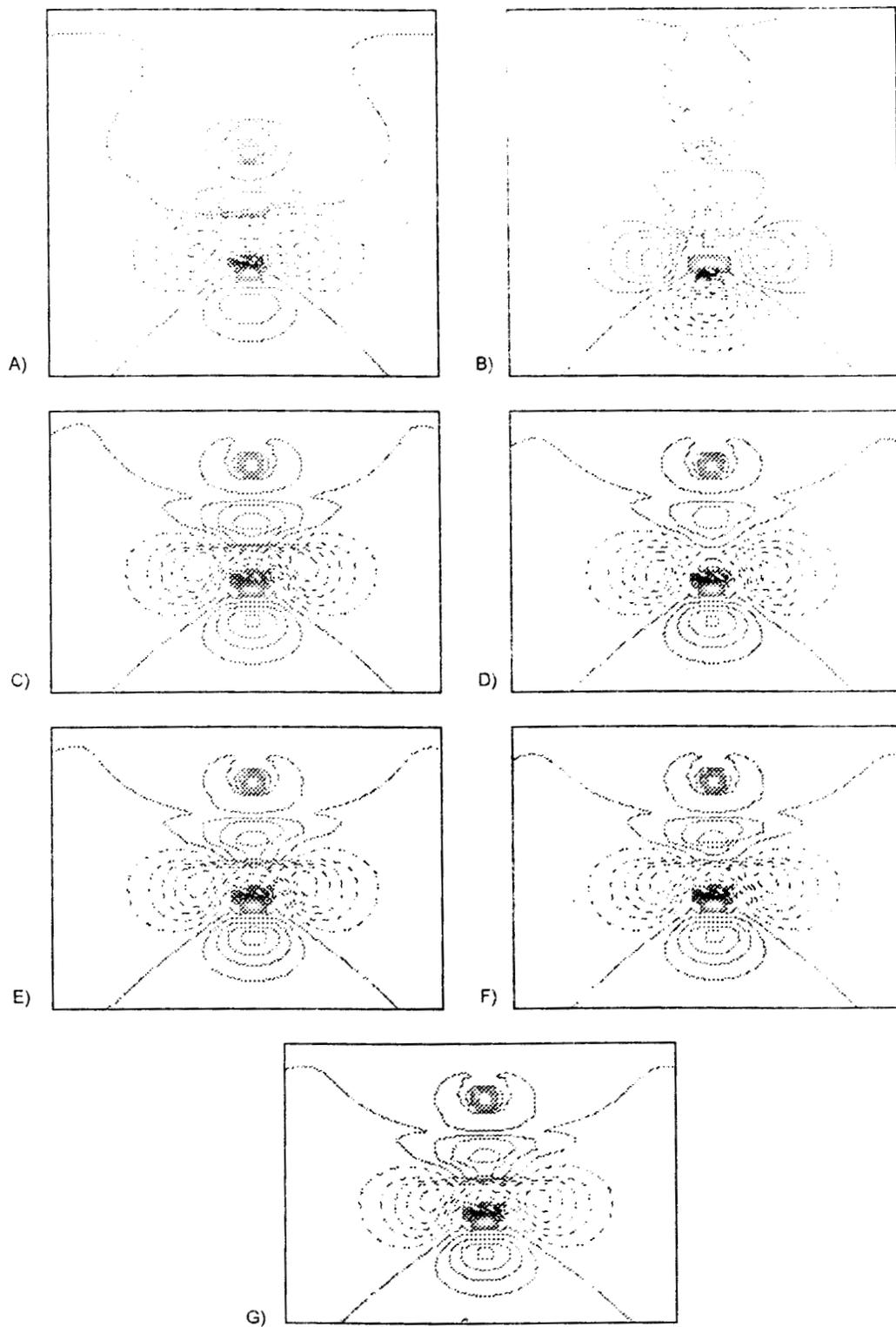


Figura 5.9: Diagramas de contorno en el plano "YZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $X=0.15 \text{ \AA}$, utilizando la "escala independiente" para los métodos: A) QCISD, B) HF, C) S-VWN, D) $X\alpha$ -P86, E) B-PL, F) B-P86, G) B-LYP.

En el caso de una molécula diatómica, para la distribución de la densidad electrónica se esperaría un comportamiento, en el cual se hiciera evidente la existencia de una geometría cilíndrica, siempre y cuando se tengan orbitales completamente ocupados o semiocupados. Al realizar una combinación lineal de varias densidades electrónicas con estas características, como en el caso de los cálculos de las funciones de Fukui, se debería mantener la geometría de la densidad electrónica. Sin embargo, si se considera el cambio en la multiplicidad involucrado en el proceso y el número de electrones de cada especie en particular, se comienza a perder la simetría cilíndrica del sistema.

En el caso de la molécula de Li-Si, se puede apreciar un efecto importante de ruptura de la simetría cilíndrica, razón por la cual se hace necesario realizar un estudio del comportamiento de la distribución de carga, mediante la función de Fukui de espín, en la región perpendicular a la previamente estudiada. De manera similar se procede a realizar el análisis de resultados partiendo del corte a -0.15\AA y terminando con 0.15\AA , pasando por el plano molecular, tanto para evaluar el comportamiento de la distribución de carga, como para observar la simetría del sistema estudiado.

3) LA FUNCIÓN DE FUKUI DE ESPÍN EN EL PLANO "XZ" DE LA MOLÉCULA DE LI-SI

En el caso de los resultados obtenidos con el corte $Y = -0.15\text{Å}$ (Figura 5.10), empleando la "escala común", el análisis de los diagramas de contorno obtenidos proporciona como un primer resultado la ruptura de la simetría cilíndrica en la Fukui de espín, además de la siguiente interpretación:

En el caso de los resultados obtenidos con QCISD, se observa, en la región σ^* una distribución electrónica que corresponde al estado doblete, y a primera vista parece ser la misma que se presenta en el plano "YZ", sin embargo, al comparar estas distribuciones, se puede notar que la distribución electrónica obtenida en este plano presenta una mayor relajación, dado que se encuentra en una región del espacio mayor, esto significa que en esta región se presenta una distribución de carga de forma elipsoide. Al analizar con un mayor detalle esta distribución, se puede notar que presenta un gran traslape con lo que se podrían considerar los orbitales p del átomo de silicio.

En las regiones π y σ se observa una distribución de carga para el estado basal, menor a la observada en el plano "YZ", la cual sugiere que únicamente se presenta la contribución σ , debido fundamentalmente a la distribución electrónica del estado basal.

En la región σ cercana a Li, se observa para el estado doblete un traslape con las región de los orbitales p del átomo de litio, asimismo se aprecian efectos atractivos importantes en el átomo de litio, los cuales se muestran en la contracción de la distribución de carga y en la tendencia a formar la envoltura electrónica al átomo de litio.

En el caso del funcional S-VWN se nota que de una manera general se presenta la misma tendencia que la mostrada por QCISD, con la diferencia de que se presenta una mayor acumulación de carga en el átomo de litio. Para el estado excitado esta distribución de carga, presenta un mayor traslape con la región σ cercana a Li. En esta región se puede apreciar un efecto asimétrico en la distribución, probablemente asociado con la población previamente existente.

En la región σ^* se observa, para el estado doblete, una contribución fuerte de la región de los orbitales p de Si, con una intensidad tal que incluso se presentan efectos de traslape con la región σ cercana a Li, con la tendencia a la formación de un enlace. Sin embargo, las características de esta distribución, sugieren que esta interacción da en la parte desocupada del orbital molecular π .

En la distribución de carga correspondiente a la región σ se puede ver prácticamente la presencia del estado basal con una fuerte interacción con el átomo de silicio, asimismo se observa la contribución que en el estado excitado presenta el átomo de silicio con la región σ^* .

En el caso de los funcionales que incluyen la descripción no local al termino de intercambio de Becke (B-PL, B-P86, B-LYP), se presenta una información totalmente consistente con la obtenida mediante QCISD, con diferencias en la cantidad de carga que se presenta en cada región.

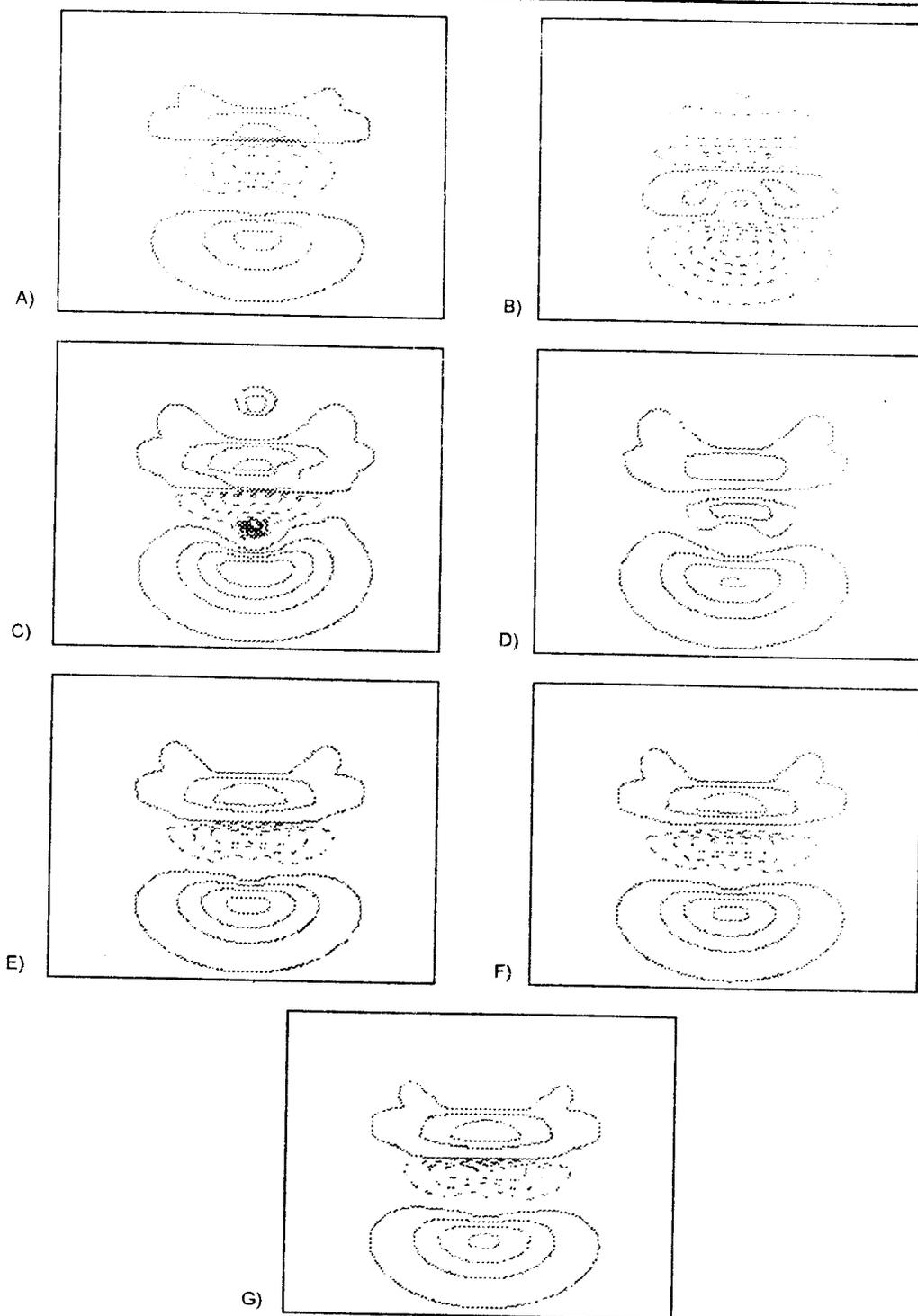


Figura 5.10: Diagramas de contorno en el plano "XZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $Y = -0.15 \text{ \AA}$, utilizando la "escala común" para los métodos: A) QCISD, B) HF, C) S-VWN, D) $X\alpha$ -P86, E) B-PL, F) B-P86, G) B-LYP.

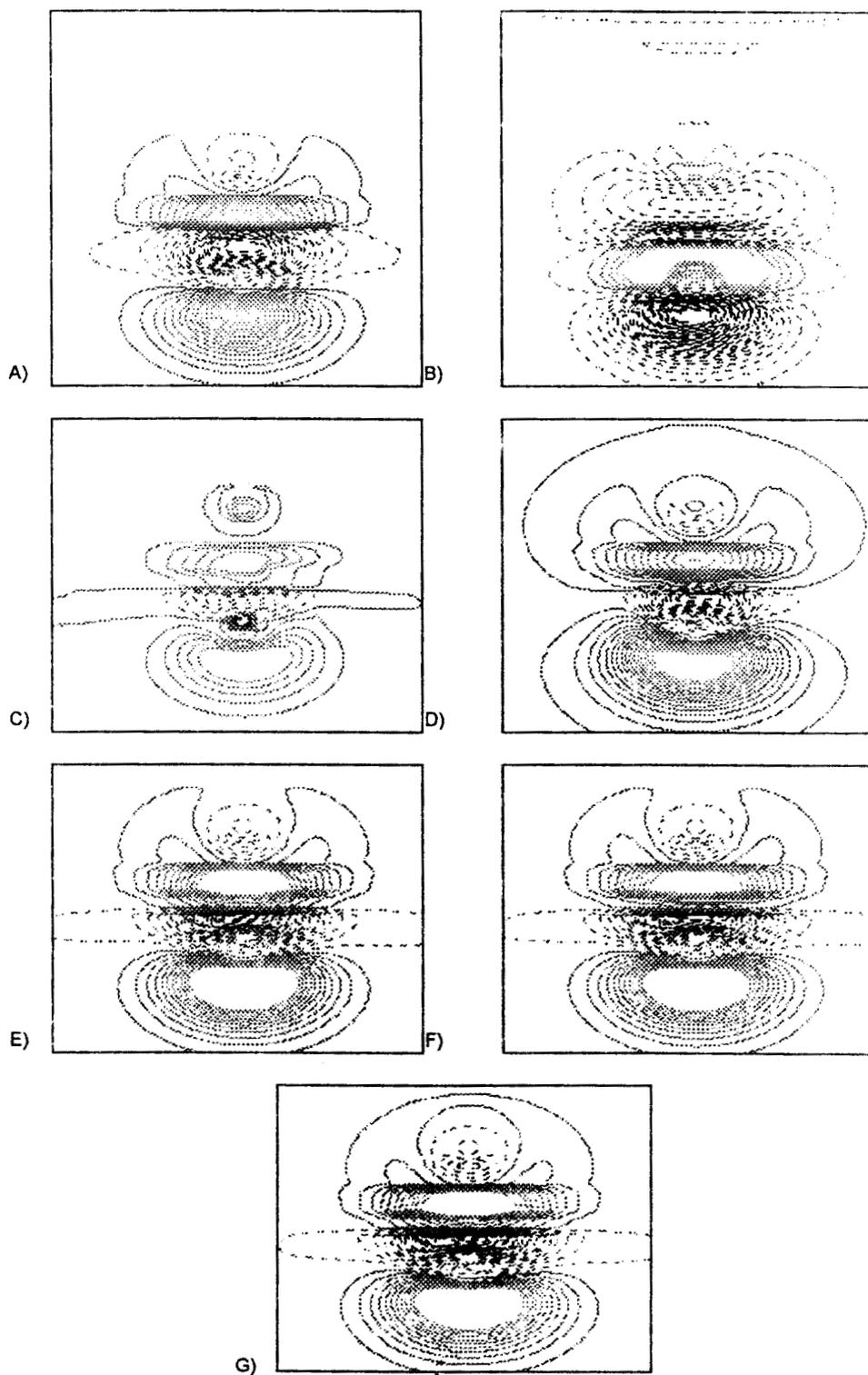


Figura 5.11: Diagramas de contorno en el plano "XZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $Y = -0.15 \text{ \AA}$, utilizando la "escala independiente" para los métodos: A) QCISD, B) HF, C) S-VWN, D) $X\alpha$ -P86, E) B-PL, F) B-P86, G) B-LYP.

En el caso del funcional $X\alpha$ -P86, se presenta en las regiones σ cercana a Li y σ^* una descripción equivalente a la obtenida con QCISD, con variaciones en la cantidad de carga, sin embargo, se observa una distribución contraria a la esperada en la descripción de la región σ , dado que en ésta la contribución fundamental que se observa es la del estado doblete. Debido a este defecto en la descripción de la redistribución de carga, se puede decir que el uso de este funcional acarrea una pérdida parcial de la capacidad descriptiva (asumiendo que QCISD es similar a la distribución verdadera). Al comparar los resultados previamente obtenidos con el uso de este funcional se nota que esta pérdida de la capacidad descriptiva no es muy importante, y se puede realizar una descripción adecuada del sistema.

En el caso de los cálculos HF, tal como se ha observado en los planos anteriores, se presenta una descripción inadecuada de las diferentes regiones que conforman la molécula. En la región σ^* se presenta, para el estado cuádruplete una mayor cantidad de carga de lo que se esperaría para el estado excitado. En la región σ se presenta para el estado doblete una orientación de la distribución de carga con un efecto atractivo por parte del átomo de silicio, cuando lo que se esperaría es el efecto contrario. En la región σ cercana a Li se presentan regiones donde la contribución más importante resulta ser la del estado cuádruplete, y además se presenta una fuerte interacción con los orbitales p de átomo de litio. Esta interacción, en los demás métodos empleados, corresponde al estado excitado.

Al realizar el estudio utilizando la "escala independiente" (Figura 5.11) se observa que los cálculos QCISD presentan, en la región σ cercana a Li, para el estado doblete, un gran traslape con los orbitales p del litio, además se presenta el efecto atractivo que tiende hacia la formación de la envoltura electrónica del átomo, el cual transfiere la carga que del estado basal hacia la envoltura.

En la región σ , se presenta para el estado cuádruplete una gran acumulación de carga. Tal distribución en el espacio sugiere la presencia de una pequeña contribución π . Una tendencia similar se observa en los funcionales S-VWN, B-PL y B-P86, en donde la diferencia fundamental radica en la cantidad de carga que se encuentra en cada región del espacio. Esta diferencia se hace más notoria principalmente en las regiones σ^* y σ cercana a Li donde se puede apreciar un hueco.

En el caso del funcional S-VWN se aprecia una importante deficiencia de carga sobre toda la molécula. Asimismo para el estado cuádruplete en la región σ se aprecia una relajación importante en la distribución de carga, observándose una notoria tendencia hacia la formación de un enlace π (se observa un relajamiento en la función de Fukui). Otra de las características que es importante resaltar es el comportamiento asimétrico mostrado en la región σ cercana a Li.

Además de las características de la descripción QCISD, los funcionales $X\alpha$ -P86 y B-LYP presentan un efecto adicional que puede observar para el estado doblete, partiendo de la región σ cercana a Li. Se presenta un gran traslape de los orbitales del átomo de litio, formando una gran

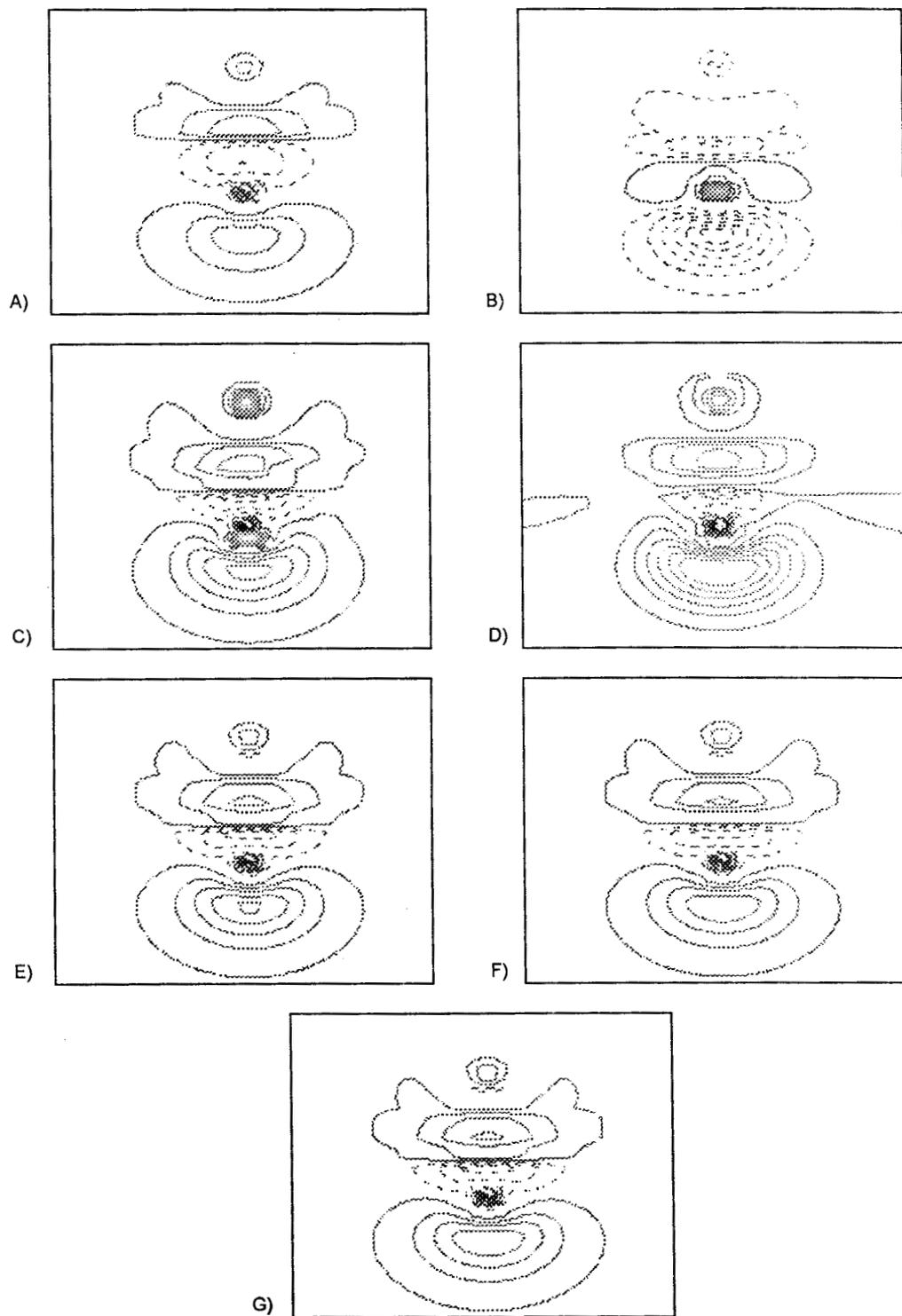


Figura 5.12: Diagramas de contorno en el plano "XZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $Y=0.00 \text{ \AA}$, utilizando la "escala común" para los métodos: A) **QCISD**, B) **HF**, C) **S-VWN**, D) **X α -P86**, E) **B-PL**, F) **B-P86**, G) **B-LYP**.

envoltura electrónica. En el caso del Funcional **X α -P86**, para el estado doblete se presenta una notoria asimetría en la región σ cercana a Li, además esta región presenta un mayor traslape con la región de los orbitales p del átomo de litio, notoria en la distribución de carga en esta región. Por otra parte el funcional **B-LYP** presenta en la región cercana al átomo de litio un efecto de atracción importante, razón por la cual además de la contracción de la envoltura electrónica se aprecia una disminución importante en el traslape entre la región σ cercana a Li y los orbitales p del átomo de litio, respecto a lo observado en **X α -P86**.

En el caso de los resultados obtenidos con **HF**, además de las irregularidades que continuamente se presentan, se hace evidente la presencia de una región de acumulación de carga para el estado basal, en una región alejada de la molécula.

Al continuar el estudio del comportamiento de la distribución de carga se presenta la información que resulta de utilizar la "escala común" en el **plano molecular** (Figura 5.12). La principal aportación que de este plano se obtiene, respecto a lo previamente obtenido, es que se logra una mejor descripción de las regiones atómicas, tanto para el litio, como para el silicio.

En el caso del átomo de litio, se presenta una contribución fundamentalmente del estado doblete, mientras que en el átomo de silicio se presenta una descripción que indica contribuciones de ambos estados. En la región σ se observa el traslape con el estado basal, mientras que en la región σ^* se aprecia la contribución del estado excitado.

Los resultados obtenidos mediante los cálculos **DFT** presentan una descripción adecuada de la redistribución de carga, la cual resulta consistente con lo obtenido con **QCISD**. El funcional que mayor diferencia presenta en cuanto a la cantidad de carga que se distribuye en cada región de la molécula es **X α -P86** debido a la presencia de una contribución importante en el estado doblete en la región del átomo de litio, manteniendo la tendencia más clara hacia la formación de una envoltura electrónica. Otra de las regiones en la cual se aprecia una diferencia es en la región correspondiente al átomo de silicio, en la cual se aprecia el traslape que en el estado doblete presentan la región σ^* y la región de los orbitales p. Conjuntamente con estos efectos se presenta una distorsión importante en la región σ , la cual sugiere interacción π .

Un efecto similar, aun cuando no se presenta la distorsión π , se presenta en **S-VWN**, en donde se observa que existe un desdoblamiento de la región σ , por una parte el litio presenta una fuerte interacción en el estado excitado con esta región, mientras que el silicio ejerce una notoria influencia en el estado basal. Esta dualidad puede estimarse como distorsión que presenta **X α -P86** en la región.

En cuanto al comportamiento de los resultados obtenidos mediante **HF**, este plano aparenta presentar un efecto de inversión de orbitales, con una pequeña influencia en la región σ de efecto de interacción con el átomo de silicio.

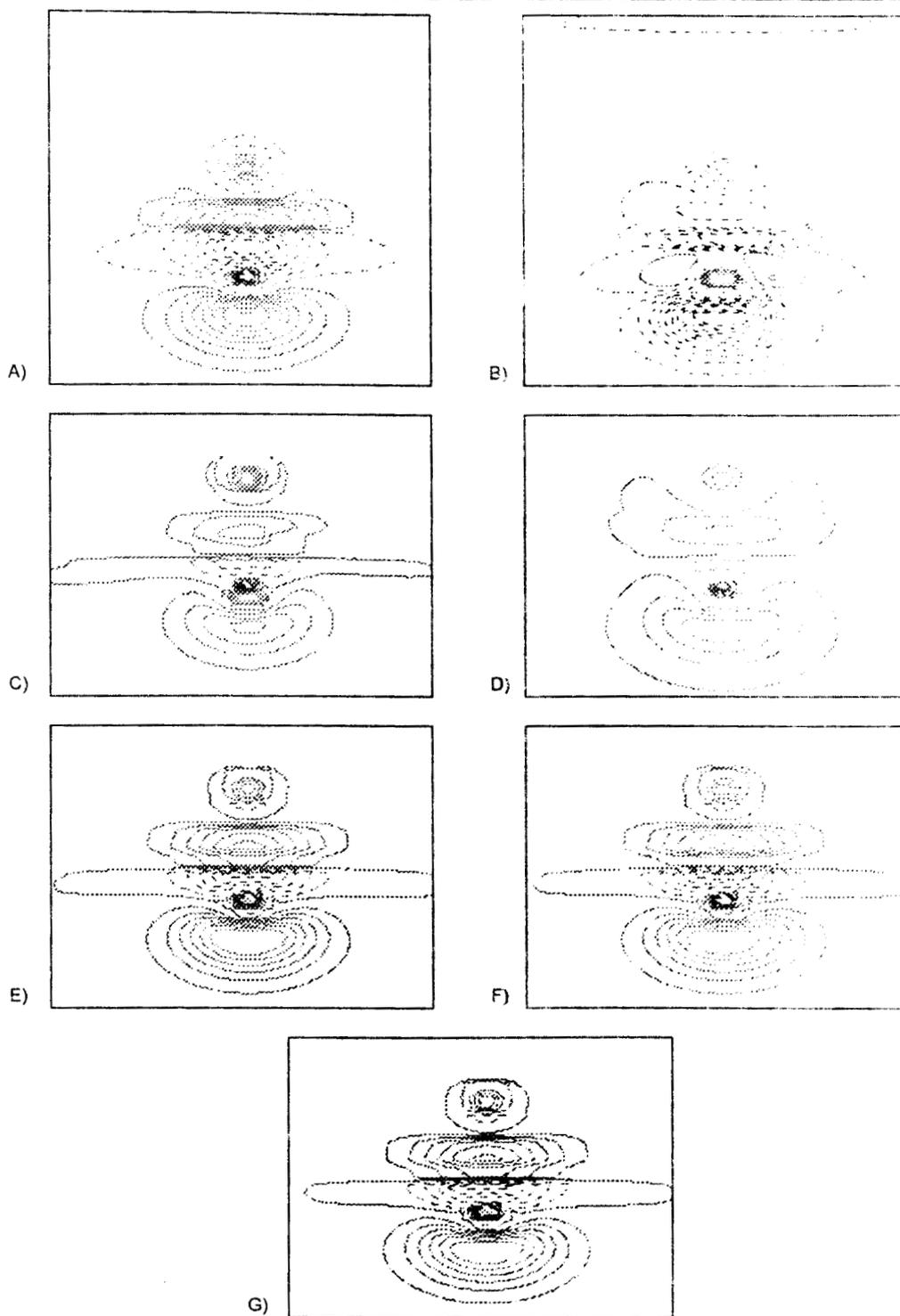


Figura 5.13: Diagramas de contorno en el plano "XZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $Y = 0.00 \text{ \AA}$, utilizando la "escala independiente" para los métodos: A) QCISD, B) HF, C) S-VWN, D) $X\alpha$ -P86, E) B-PL, F) B-P86, G) B-LYP.

Al analizar los resultados obtenidos en el **plano molecular**, utilizando la "**escala independiente**" (Figura 5.13), se observa la tendencia que presenta la región σ en el estado basal, para interaccionar formando un posible enlace π . Esta contribución se observa en los resultados obtenidos con **QCISD**, **S-VWN**, **B-PL**, **B-P86** y **B-LYP**, asimismo, se presenta la tendencia de formar una envoltura electrónica (presente en el estado excitado con los métodos DFT, y en el estado basal para QCISD) en la región del litio. En estos métodos, se presenta, salvo por la descripción en la región del litio, una descripción equivalente, con variaciones en cuanto a la cantidad de carga presente en cada región.

Resulta interesante notar que la descripción obtenida de la función Fukui de espín con el funcional **X α -P86** para el plano molecular utilizando la escala independiente, es similar a la descripción que en la escala común se obtiene con el método QCISD y el resto de los funcionales empleados. Por este motivo, los resultados obtenidos con el funcional **X α -P86**, que a primera vista parecen inadecuados, si se invierten los resultados obtenidos en ambas escalas se presenta una descripción razonable, por lo cual se puede decir que este fenómeno se presenta por un efecto externo al sistema estudiado (errores en el software empleado), esta afirmación se basa en la comparación de las distribuciones de carga que se obtienen en este funcional en los dos casos estudiados en el plano molecular.

En el caso de los resultados obtenidos con **HF** se puede apreciar un efecto absolutamente inconsistente con el resto de los resultados obtenidos. Al comparar los resultados de este método, con la distribución obtenida para la función de Fukui de espín con el resto de los métodos la descripción general HF, parece indicar sólo la contribución debida al estado basal, con pequeñas discrepancias en la orientación de la región σ , debidas a la presencia del átomo de silicio. Si se analiza la topología de la función de Fukui de espín, se puede observar similitud con los resultados QCISD.

En el plano generado mediante el corte **Y= 0.15 Å** con la utilización de la "**escala común**" (Figura 5.14), se puede apreciar que tanto los modelos **DFT**, como el cálculo **QCISD**, ofrecen de manera general una misma descripción, con variaciones en la cantidad de carga presente en cada región del sistema. En la región cercana al átomo de silicio se aprecia el efecto de transferencia de carga, que acontece al cambiar la multiplicidad. La población electrónica, que en el estado basal se concentra en la región σ , se transfiere hacia la región σ^* , la cual presenta un importante efecto de traslape con los orbitales p del átomo de silicio. Una de las regiones donde se presenta una contribución del estado doblete es la región alrededor del átomo de litio.

Otra de las características que se observan en los distintos cálculos **DFT** son los efectos de relajación en los orbitales moleculares. Estos efectos se presentan en los puntos más distantes al eje interatómico, dado que al comparar con los resultados obtenidos con **QCISD**, se observa una mayor extensión de los orbitales calculados con **DFT**. En el caso del funcional **X α -P86**, se aprecia que se pierde la información del estado cuádruplete en la región σ , sin embargo, esta aparente pérdida puede estar relacionada con un problema en la selección de la escala para representar los resultados.

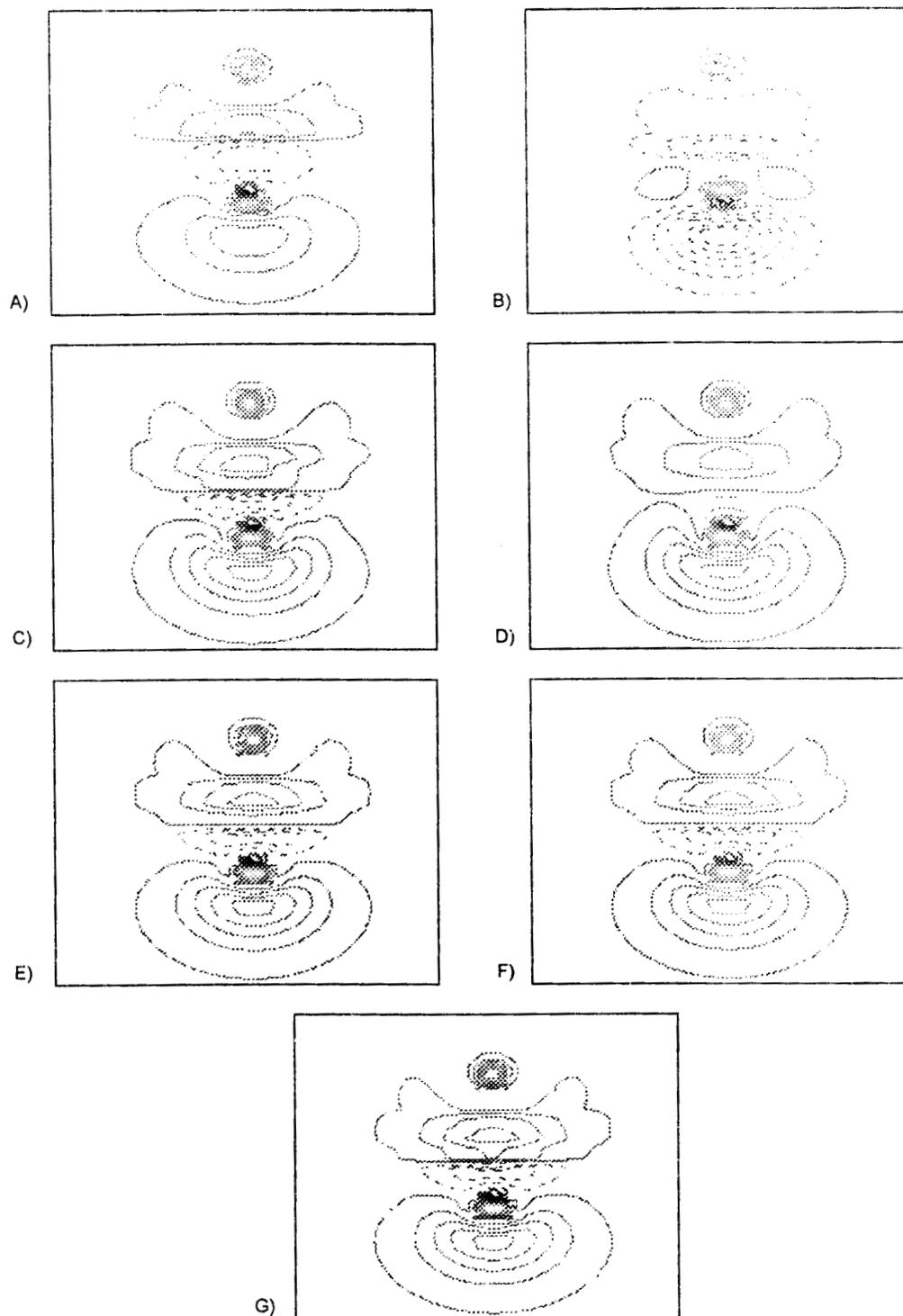


Figura 5.14: Diagramas de contorno en el plano "XZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $Y = 0.15 \text{ \AA}$, utilizando la "escala común" para los métodos: A) QCISD, B) HF, C) S-VWN, D) $X\alpha$ -P86, E) B-PL, F) B-P86, G) B-LYP.

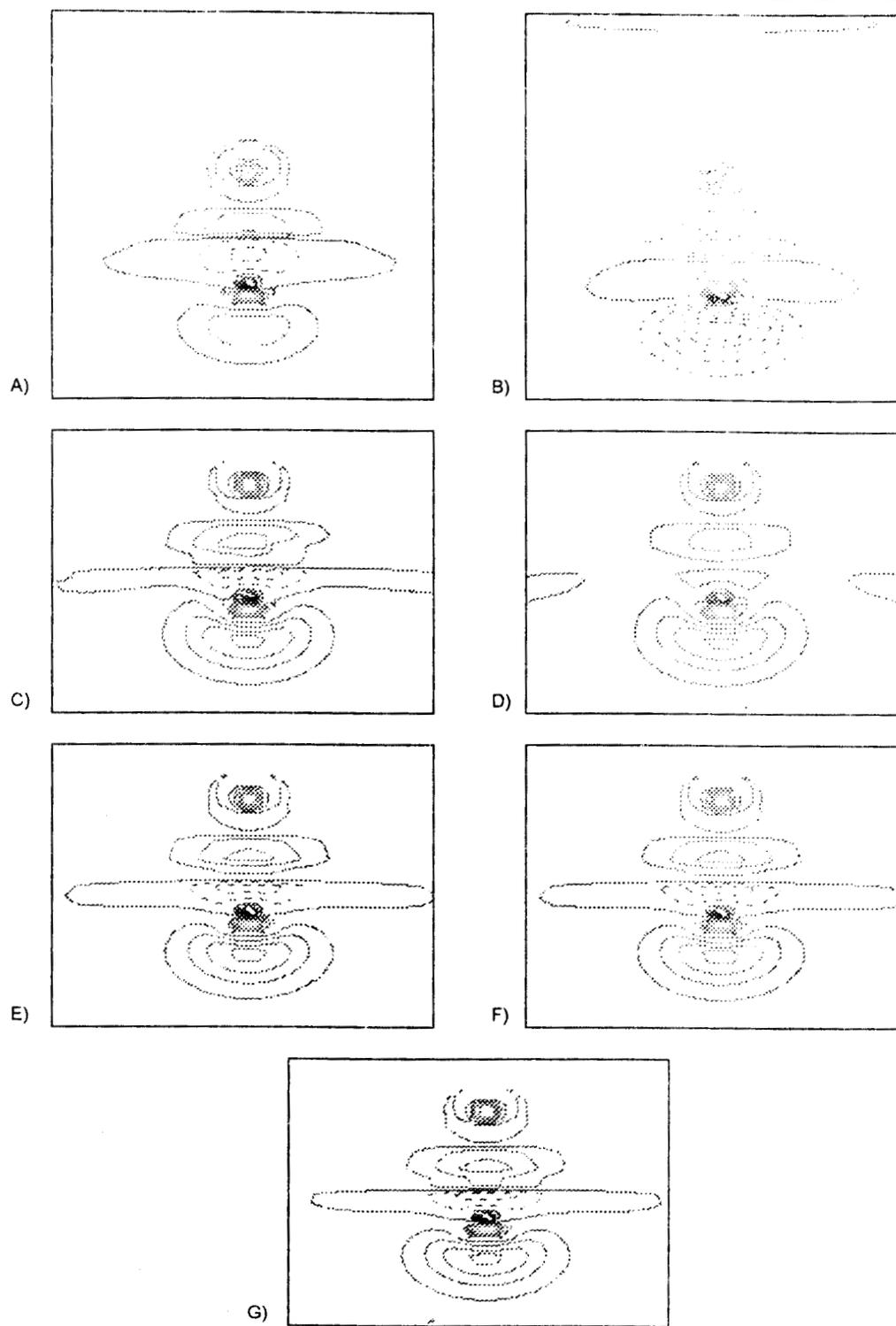


Figura 5.15: Diagramas de contorno en el plano "XZ", de la función de Fukui de espín, mostrando el corte para $Y = 0.15 \text{ \AA}$, utilizando la "escala independiente" para los métodos: A) **QCISD**, B) **HF**, C) **S-VWN**, D) **X α -P86**, E) **B-PL**, F) **B-P86**, G) **B-LYP**.

En el caso de los resultados obtenidos con el método HF, en apariencia únicamente se está presentando el efecto de inversión de estados.

Al realizar el estudio con la "escala independiente" (Figura 5.15) se pueden apreciar tanto en los resultados obtenidos con DFT, como con los resultados obtenidos con QCISD, es la tendencia que en el estado basal se presenta en la región σ , hacia el traslape con la región π . Otro de los efectos que resaltan en esta descripción es la formación de la envoltura electrónica para el átomo de litio en el estado doblete, a partir de los orbitales moleculares que se encuentran en la región del átomo.

En el caso del funcional $X\alpha$ -P86, se presentan las diferencias más notables en la descripción, debido a que en el estudio del presente plano, utilizando las diferentes escalas seleccionadas, el funcional da una descripción relativamente desviada, se puede decir que este método no resulta del todo confiable en la descripción de la distribución de carga en el sistema.

4) CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN DE FUKUI DE ESPÍN EN LA MOLÉCULA DE LI-SI.

De los resultados obtenidos en este capítulo se puede hacer notar, que para la transición vertical, se puede explicar satisfactoriamente el cambio de la configuración electrónica asociada a cada uno de los estados del sistema implicados. Asimismo se pueden observar los efectos de traspase en los diferentes orbitales moleculares, de tal forma que se logra reproducir satisfactoriamente la interacción postulada con anterioridad^[81]

En cuanto a la comparación de las capacidades predictivas de los diferentes funcionales empleados, con base en las comparaciones realizadas y tomando como referencia el resultado obtenido con QCISD, es posible proponer una jerarquía para la capacidad predictiva de las diferentes aproximaciones que se utilizaron en este trabajo.

➤ *En un primer nivel predictivo, asociado a los cálculos que presentan mayor similitud con los cálculos obtenidos con QCISD (cuantitativamente comparables), se encuentran los funcionales B-LYP, B-P86 y B-PL, que de acuerdo a los resultados obtenidos, presentan el mismo comportamiento topológico que los cálculos obtenidos con QCISD. Sin embargo debido a la descripción incompleta de las contribuciones de intercambio y correlación, presentan diferencias cuantitativas.*

➤ *En un segundo nivel predictivo, asociado a los funcionales que presentan una descripción similar (cualitativamente comparables) a la obtenida con QCISD, y al mismo tiempo presentan diferencias cuantitativas, se encuentran los funcionales S-VWN y X α -P86. De los resultados obtenidos se puede concluir que estos funcionales son poco recomendables para realizar una descripción adecuada de fenómenos asociados con la redistribución de carga en transiciones de espín.*

➤ *En un último nivel predictivo, asociado a metodologías que no describen adecuadamente lo que sucede en el sistema se incluyen metodologías, como HF, las cuales no incluyen los efectos de correlación electrónica y aquellos métodos en los cuales no se considere la contribución por intercambio y correlación, o alguna de sus componentes.*

De los resultados obtenidos, se puede concluir que para realizar una descripción adecuada de propiedades fisicoquímicas de un sistema químico, en el cual este involucrada una transición de estados, no es recomendable utilizar metodologías incluidas en el "último nivel predictivo", para dar una descripción modelo de lo que ocurre en el sistema real, debido a que se presenta una descripción absolutamente inadecuada del sistema.

Si el tiempo de cálculo requerido para utilizar los métodos que ofrecen un alto nivel de correlación (CI, QCI, MPn, etc.) resulta prohibitivo para el estudio a realizar, es recomendable la utilización de los

métodos DFT, utilizando los funcionales clasificados en "el primer nivel predictivo", los cuales ofrecen una descripción satisfactoria, en comparación con lo que se puede obtener con un estudio "exacto", en un tiempo que puede compararse al necesario para realizar un estudio HF.

Con los modelos DFT se pueden obtener descripciones completas de los mecanismos de reacción que puede presentar un sistema químico. Si se consideran los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades globales del sistema, descrito en el capítulo anterior, es posible intentar realizar un refinamiento en la "escala de predicción" de los funcionales, para de esta forma llegar hacia una jerarquía absoluta. En este sentido se puede argumentar que el orden de los funcionales que se comienza a presentar es: ***B-LYP***, ***B-P86***, ***B-PL***, ***S-VWN*** y ***X α -P86***. Sin embargo, esta clasificación basada en propiedades relacionadas con la redistribución de carga y por lo tanto de espín, en un sistema químico, **No es definitiva**.

REFERENCIAS

- 1) **Modern Quantum Chemistry**
A. Szabo, N. S. Ostlund Mc Garw-Hill, New York (1989)
- 2) **J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari**
J. Chem. Phys **87(10)** 5969-5975 (1987)
- 3) **K. B. Wiberg, C. H. Hadad, T. J. LePage, C. M. Breneman, M. J. Frisch J.**
Phys. Chem. **96** 671-679 (1992)
- 4) **J. A. Pople, J. S. Binkely, R. Seeger**
Int. J. Quantum Chem. Symp. **10** 1 (1976)
- 5) **R. Langhoff, E. R. Davison Int.**
Int. J. Quantum Chem. **8** 61 (1974)
- 6) **P. Hohenberg, W. Kohn**
Phys. Rev. **136** B864-B871 (1964)
- 7) **L. H. Thomas**
Proc. Camb. Phil. Soc **23** 542-548 (1927)
- 8) **E. Fermi**
Rend. Acad. Lincei **6** 602-607 (1927)
- 9) **P. A. M. Dirac**
Proc. Camb. Phil. Soc. **26** 376-385 (1930)
- 10) **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**
R. G. Parr, W. Yang Oxford University Press, New York (1989)
- 11) **W. Kohn L. J. Sham**
Phys. Rev **140** A1133-A1138 (1965)
- 12) **The Constrained search formulation of density functional theory.**
M. Levy, J. P. Perdew Density Functional Methods in Physics
(R. M. Dreizler and Providencia, J. da eds) New York Plenum (1985)
- 13) **U. von Barth, L. Hedin**
J. Phys. C **5** 1629-1642 (1972)
- 14) **M. M. Pant, A. K. Rajagopal**
Solid State Commun. **10** 1157-1160 (1972)
- 15) **M. Levy**
Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76** 6062-6065 (1979)
- 16) **M. Levy**
Phys. Rev. A **26** 1200-1208 (1982)
- 17) **J. P. Perdew, M. Levy**
Phys. Rev. B **31** 6264-6272 (1985)
- 18) **J. P. Perdew, A. Zunger**
Phys. Rev. B **23** 5048-5079 (1981)
- 19) **G. L. Oliver, J. P. Perdew**
Phys. Rev. A **20** 397-403 (1979)

| | | | | |
|-----|--|-----------|-----------|--------|
| 20) | D. M. Ceperley, B. J. Alder Phys. Rev. Lett. | 45 | 566-569 | (1980) |
| 21) | S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair Can. J. Phys. | 58 | 1200-1211 | (1980) |
| 22) | J.C. Slater Phys. Rev | 81 | 385-390 | (1951) |
| 23) | R. Gaspar Acta Phys Acad. Sci. Hung. | 3 | 263-286 | (1954) |
| 24) | J. C. Slater Adv. Quantum Chem. | 6 | 1-92 | (1972) |
| 25) | J. C. Slater The Self-Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 4 New York McGraw-Hill | | | (1974) |
| 26) | J. P. Perdew Phys. Rev. B | 33 | 8822-8824 | (1986) |
| 27) | A. D. Becke Phys. Rev. A | 38 | 3098-3100 | (1988) |
| 28) | E. Clementi, S. J. Chakravort J. Chem. Phys. | 93 | 2591-2602 | (1990) |
| 29) | C. Lee, W. Yang, R. G. Parr Phys. Rev. B | 37 | 785-789 | (1988) |
| 30) | R. Colle, D. Salvetti Theor. Chim. Acta | 37 | 329-334 | (1975) |
| 31) | E. Fermi, E. Amaldi Accad. Ital. Rome | 6 | 117-149 | (1934) |
| 32) | D. C. Langreth, M. J, Mehl Phys. Rev. B | 28 | 1809-1834 | (1983) |
| 33) | M.Galvan, A.Vela, J.L.Gazquez J. Phys. Chem | 92 | 6470-6474 | (1988) |
| 34) | W.Yang, R.G.Parr Proc. Natl. Acad. Sci. USA | 82 | 6723-6726 | (1985) |
| 35) | J.P.Perdew, R.G.Parr, M.Levy, J.L.Balduz Phys. Rev. Lett | 49 | 1691-1694 | (1982) |
| 36) | M.Galvan, R.Vargas J. Phys. Chem. | 96 | 1625-1630 | (1992) |
| 37) | J.F.Janak Phys. Rev. B | 18 | 7165-7168 | (1978) |
| 38) | W.Yang, R.G.Parr, R.J.Pucci Chem.Phys. | 81 | 2862-2863 | (1984) |
| 39) | L.S. Bartell, L.O. Brockway Phys. Rev. | 90 | 833 | (1953) |

-
- 40) **S.R.Gadre, S.B.Sears, S.J. Chakravorty, R.D.Bendale**
 Phys.Rev.A 32 2602-2609 (1985)
- 41) **S.R.Gadre, R.D.Bendale**
 Curr.Sci 54 970-977 (1985)
- 42) **S.R.Gadre, R.D.Bendale, S.P.Geji**
 Chem. Phys. Lett. 117 138-142 (1985)
- 43) **K.R.Brownstein**
 J.Math.Phys 35 393-404 (1994)
- 44) **S.R.Gadre, R.D.Bendale**
 Int.J. Quant. Chem 28 311-315 (1985)
- 45) **S.R.Gadre, S.A.Kulkarni, I.H.Shrivastava**
 Chem.Phys.Lett 166 445-451 (1990)
- 46) **R.J.Yanez, J.C.Angulo, J.S.Dehesa**
 Information Entropies of Many_Electron Systems (1994)
- 47) **D.Bonchev V. Kamenska**
 Croat.Chem.Acta 19-27 (1978)
- 48) **K. D. Sen, T. V. Gayatri, R. Krishnaveni, M. Kakkar, H. Toufar, G. O. A. Janssens, B. G. Baeklandt, R. A. Schoonheydt, W. J. Mortier**
 Int.J.Quant. Chem 0 1-10 (1995)
- 49) **M.Kakkar, K.D.Sen**
 Chem.Phys.Lett. 94 241-244 (1994)
- 50) **J.M.Garcia,B.Miguel**
 Anales de Fisica A 86 98-107 (1990)
- 51) **J. Pipek**
 Int.J.Quant.Chem 36 487-501 (1989)
- 52) **F. Proft, G. Geerlings**
 Cham.Phys.Lett. 94 405-410 (1994)
- 53) **M.Sola, J.Mestress, R.Carbo M.Duran**
 J.Am.Chem.Soc. 116 5909-5915 (1994)
- 54) **J.Cioslowski,E.D.Fleischmann**
 J.Am.Chem.Soc. 113 64-67 (1991)
- 55) **R.Gadre, S.B.Sears**
 J.Chem.Phys 71 432 (1979)
- 56) **T.Koga**
 J.Chem.Phys 79 1933 (1983)
- 57) **B.Sears, R.G.Parr, U.Dinur**
 Isr. J. Chem. 19 165 (1980)
- 58) **C.E.Shannon**
 Bell System Tech. J. 27 700 (1948)
- 59) **E.T.Jaynes**
 Phys Rev. 106 620 (1957)
-

-
-
- 60) **E.T.Jaynes**
Am. J. Phys. 31 66 (1963)
- 61) **S.Kullback, R.A.Leibler**
Ann. Math. Stat. 22 79 (1951)
- 62) **W.P.Wang, R.G.Parr**
Phys.Rev. A16 891 (1977)
- 63) **I.Bialyicki-Birula J.Mycieliski**
Commun.Math 44 129 (1975)
- 64) **M. Ho, R.P.Sagar,H.Schmider**
Int.J.Quant.Chem 53 627-633 (1995)
- 65) **R.Kari, P.G. Mezey, I.G.Csizmadia**
J.Chem.Phys. 63 581 (1975)
- 66) **F.W.King, M.A.LeGorge, M.K.Kelly**
J.Chem.Phys. 75 809 (1981)
- 67) **F. W. King, M. A. Le Gorge, M. K. Kelly**
J.Chem.Phys. 76 574 (1982)
- 68) **F.W.King, B.D.Dalke**
J.Chem.Phys. 63 581 (1975)
- 69) **A.I.Boldyrev, J.Simons**
J.Phys.Chem 97 1526-1532 (1993)
- 70) **Gaussian 92 DFT, Rev. G.3**
Frisch M.J., Trucks G.W., Head-Gordon M., Gill P.M.W., Wong M.W., Foresman J.B.,
Johanson B.G., Schlegel H.B., Robb M.A., Replogle E.S., Gomperts R., Andres J.L.,
Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzalez C., Martin R.L, Fox D.J., Defrees D.J., Baker J.,
Stewart J.J.P., People J.A. Gaussian Inc. Pittsburgh Pa (1993).
- 71) **VU 2.01, A configurable Visualitation Program**
B.Ozell, C.E.R.C.A. U. de Montreal, Montreal Can. (1995)
- 72) **Nash J.J., Dowd P., Jordan K.D.**
J. Am. Chem. Soc 114 10071-10072 (1992)
- 73) **Gaussian 92 Rev. E.3**
Frisch M.J., Trucks G.W., Head-Gordon M., Gill P.M.W., Wong M.W., Foresman J.B.,
Johanson B.G., Schlegel H.B., Robb M.A., Replogle E.S., Gomperts R., Andres J.L.,
Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzalez C., Martin R.L, Fox D.J., Defrees D.J., Baker J.,
Stewart J.J.P., People J.A. Gaussian Inc. Pittsburgh Pa. (1992).
- 74) **St-Amant A., Salahub D.R.**
Chem.Phys. Lett. 169 387 (1990)
- 75) **Gutsev G.L., Ziegler T.**
J. Phys. Chem. 95 7220-7228 (1991)
- 76) **Irikuara K.K., Goddard W.A., Beauchamp J.L**
J.Am.Chem.Soc. 114 48-51 (1992)
- 77) **Russo N.,Sicilia E.,Toscano M.**
J.Chem. Phys. 97 5031-5036 (1992)
-

-
- 78) **Hay P.J., Wadt W.R.**
 J. Chem.Phys. 82 270 (1985)
- 79) **Wadt W.R., Hay P.J.**
 J. Chem.Phys. 82 284 (1985)
- 80) **Hay P.J., Wadt W.R.**
 J. Chem.Phys. 82 299 (1985)
- 81) **Boldyrev A.I., Simons J.**
 J. Phys. Chem. 97 1526-1532 (1993)
- 82) **Nemukhin A.V., Almof J., Heiberg A.**
 Chem. Phys. Lett. 76 601 (1980)
- 83) **Mavridis A., Harrison J.F.**
 J. Phys. Chem. 86 1979 (1982)
- 84) **Huber K.P., Herzberg G.**
 Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules
 van Nostrand Reinhold New York (1979)
- 85) **Spyglass Transform 3.0**
 University of Illinois & Spyglass Inc. Champaign Ill. (1993)
- 86) **Paranta J.**
 J. Am. Chem. Soc 114 10537-10541 (1993)
- 87) **Carten E.A., Goddard W.A.**
 J.Phys. Chem 90 998-1001 (1993)
- 88) **Clauberg H., Minsek D.W., Chen P.**
 J. Am. Chem. Soc. 114 99-107 (1993)
- 89) **Pross A., Shaik S.S.**
 Acc. Chem. Res. 16 363-370 (1993)