

# Estudio teórico de los sistemas moleculares CH<sub>5</sub><sup>+</sup>, CH<sub>5</sub> y CH<sub>5</sub><sup>-</sup>. Energía y conformación geométrica de distintos estados estacionarios

Novoa Vide, Juan José

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

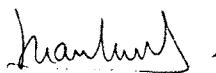
**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

ESTUDIO TEORICO DE LOS SISTEMAS  
MOLECULARES  $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{CH}_5$  Y  $\text{CH}_5^-$ .  
ENERGIA Y CONFORMACION GEOMETRICA  
DE DISTINTOS ESTADOS ESTACIONARIOS.

Memoria presentada para  
optar al Grado de Doctor en  
Ciencias Químicas por el  
Licenciado  
Juan José Novoa Vide



Barcelona, Junio de 1931

II. F U N D A M E N T O

T E O R I C O

### 1. Descripción Cuántica de un sistema molecular.

La descripción del estado de un sistema molecular en la Mecánica Cuántica, se efectúa a través de una función de onda  $\Psi$  restringida a cumplir la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Postulamos que toda la información del sistema se halla en dicha función, asignándole al producto de la misma por su complejo conjugado, el sentido físico de la probabilidad elemental. Dicha probabilidad, es una función de las coordenadas espaciales, temporales, y de spin.

Cuando en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, el operador hamiltoniano no depende explícitamente de ese, aplicando la técnica de separación de variables, obtenemos una función de onda de la forma

$$\Psi(q,t) = \Psi(q) \cdot \exp ( -iEt/\hbar ) \quad (1)$$

y que cumple la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Para este caso, la probabilidad elemental es independiente del tiempo y, por lo tanto, el sistema descrito por una función de onda como la de la ecuación (1) se dice que está en un estado estacionario. Para un sistema de tal tipo, la descripción es completa con el conocimiento de la parte no temporal en (1). Este es el caso de los sistemas en los que estamos interesados, por lo cual, en todo el tratamiento posterior sólo nos ocuparemos de las funciones que cumplen

la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

### 1.1 Transformaciones e invarianza de la función de onda.

#### Propiedades de simetría.

La introducción de las propiedades de simetría dentro del espacio de las funciones de onda de un sistema molecular, permite la clasificación de las mismas según su comportamiento frente a dichas propiedades, a la vez que nos simplifica el cálculo de los elementos matriciales que aparecen durante el estudio. El conocimiento de las propiedades de simetría de un sistema, es un caso particular de transformación, entendiendo como tal a una operación que transforma cada variable del sistema en una nueva y cada estado en uno nuevo, conservando, por hipótesis, las propiedades físicas del sistema (Postulado de invarianza en la evolución de los estados).

El estudio de las propiedades del álgebra de las transformaciones /1/, constituye una parte muy importante de la Mecánica Cuántica bien expuesta en los clásicos de dicha materia. Baste aquí reseñar que dichas transformaciones son realmente aplicaciones biyectivas entre los estados de partida y sus transformados, y que el operador asociado a cada una de ellas es lineal y unitario.

El conjunto de las diferentes transformaciones que se pueden considerar, forman un cierto número de grupos, con las propiedades que ello confiere a sus elementos. Entre todos los grupos, aquellos cuyo significado físico es inmediato, constituyen el conjunto de los grupos de transformaciones del espacio y sus subgrupos. Cabe reseñar entre estos últimos, el grupo de las traslaciones, el de las rotaciones alrededor de un punto, el de las traslaciones-ro-

taciones, y el de las simetrías alrededor de un punto y alrededor de un plano.

### 1.1.1 Las transformaciones de simetría del espacio de las conformaciones de la molécula.

De entre los grupos de transformaciones del espacio, existe el que conocemos como de simetría de la ecuación de Schrödinger o grupo de simetría del operador de Hamilton, constituido por todas las transformaciones que aplicadas a una molécula en una conformación determinada, dan lugar a una nueva conformación indistinguible de la original. El espacio sobre el que actúan tales transformaciones es, por consiguiente, el constituido por todas las posibles conformaciones de los núcleos y los electrones.

A cada conformación particular del espacio antes definido, puede asociarse una función de onda que la describe. Se puede demostrar que existe un isomorfismo entre el grupo de las transformaciones del espacio de las conformaciones y el grupo de los operadores del espacio vectorial, formado por las funciones propias del operador de Hamilton de la molécula, espacio con las propiedades del de Hilbert y, por hipótesis, completo.

#### 1.1.1.1 Simetría del operador hamiltoniano.

Se puede demostrar /1/, que todo operador hermitico que posee un conjunto completo de vectores propios, se transforma según la misma transformación que sus vectores propios y, si el operador representa una magnitud escalar, caso del operador hamiltoniano, el operador transformado es igual al operador primitivo. Esta es la base del siguiente TEOREMA

Postular la invarianza de la evolución de los estados con respecto a las transformaciones de un grupo, equivale a suponer que el operador hamiltoniano conmuta con todos los operadores de ese grupo y que, por lo tanto, todo observable asociado a esos operadores será una constante de movimiento.

Su aplicación al caso de las transformaciones de simetría de la molécula, es inmediata.

#### 1.1.1.2 Simetría de las funciones de onda.

A partir de lo visto en los anteriores apartados, se puede deducir que la función de onda posee las siguientes propiedades de simetría:

- a) Son funciones propias de los operadores de simetría y forman una base de su espacio vectorial
- b) Las funciones de onda degeneradas con una energía  $E_i$ , forman un subespacio de funciones cerrado por la aplicación de los operadores de simetría. El número de funciones de base de ese subespacio, constituye la dimensión de la representación matricial  $\Gamma_i$  del grupo de simetría. El subespacio es una base para dicha representación matricial.
- c) Supondremos siempre que la representación  $\Gamma_i$  es irreducible, hablándose de degeneración accidental cuando esto no se cumple.

## 2 Aproximaciones a la ecuación de Schrödinger.

La resolución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, es imposible en el estado actual de conocimientos, salvo para los sistemas constituidos por un electrón y un sólo núcleo. Para los casos más generales, es necesario efectuar ciertas aproximaciones en la forma

del hamiltoniano y de la función que hagan practicable la resolución de la ecuación. El coste de tales simplificaciones es la pérdida de calidad en la descripción del sistema, variable según el nivel de aproximación elegido.

## 2.1 Aproximaciones en la forma del hamiltoniano.

La forma del operador hamiltoniano para un sistema molecular constituido por  $M-N$  núcleos y  $N$  electrones, se deduce inmediatamente a partir del postulado de construcción de los operadores. Sin embargo, al aplicar dicho postulado, se puede hacer de forma que restrinjamos, por hipótesis, la forma del operador de forma que cumpla:

- a) Es independiente del tiempo.
- b) No incluye efectos relativistas, es decir, no incluye la variación de la masa con la velocidad, las interacciones spin-órbita, y las interacciones de contacto de Fermi.
- c) El potencial que existe entre las partículas se supone que es de tipo electrostático y culombiano, aplicándose sobre un punto de la partícula.

Con estas tres aproximaciones, estamos en el nivel no-relativista del operador hamiltoniano independiente del tiempo, que será el que utilizaremos de una forma sistemática para la resolución de los sistemas moleculares y atómicos. Sin embargo, para el caso de los sistemas moleculares, es necesario introducir una aproximación adicional, conocida como de Born-Oppenheimer /2/, y que seguidamente se enuncia:

- d) Es posible calcular la distribución electrónica de un sistema molecular, dentro de una cierta aproximación, suponiendo que la posición de los núcleos es fija.

La justificación de dicha aproximación, reside en el hecho de que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones y que, por lo tanto, la velocidad de éstos, puede suponerse mucho mayor que la de aquellos. En estas condiciones, los movimientos de los núcleos pueden considerarse como pequeñas perturbaciones del estado electrónico y, por consiguiente, se puede despreciar dicho efecto al calcular la distribución electrónica.

A consecuencia de todo ello, es posible separar variables y expresar la función de onda del sistema como un producto de la parte electrónica por la parte nuclear, tal como se indica seguidamente

$$\psi(q) = \psi_e(q_n; q_e) \cdot \psi_n(q_n) \quad (2)$$

cumpléndose además

$$\hat{H}_e \psi_e(q_n; q_e) = E' \psi_e(q_n; q_e) \quad (3.a)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.b)$$

y

$$\hat{H}_n \psi_n(q_n) = (E - E') \psi_n(q_n) \quad (4.a)$$

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \quad (4.b)$$

donde  $E$  es la energía total,  $E'$  la electrónica,  $T_i$  el término asociado a la energía cinética de la partícula  $i$ -ésima y  $V_{ij}$  es el asociado al potencial entre dicha partícula y la denominada  $j$ , indicándose por  $n$  los núcleos y por  $e$  los electrones.

Desde el punto de vista matemático, es posible justificar la aproximación mediante un desarrollo en serie sobre la variable  $k$  ( $k = \frac{m_e}{m_n}$  masa electrón/masa núcleo), y resolución de las ecuaciones por el método de las perturba-

ciones. Un análisis de los errores cometidos al introducir esta aproximación, revela que estos son del orden de  $k^3$  para la función de onda y  $k^6$  veces la energía electrónica para ésta./3/.

Para finalizar, debe señalarse que el hamiltoniano electrónico obtenido usando esta aproximación, se lo conoce como hamiltoniano Born-Oppenheimer (HBO) y constituye la base de partida de todo nuestro tratamiento de los sistemas moleculares.

## 2.2 Aproximaciones en la forma de la función.

A partir del cálculo de la energía electrónica por la ecuación (3.a) y posterior adición de la repulsión internuclear ( $V_{nn}$ ), el problema del conocimiento de la energía total de una molécula queda resuelto, supuesta aislada y a cero Kelvin, por el estudio electrónico de la misma. Con este punto de vista, nuestro interés en la función de onda queda sólo limitado a su parte electrónica y, por tanto, sólo trataremos de la misma al estudiar las aproximaciones.

Como ya vimos anteriormente, el conjunto de las funciones propias del operador hamiltoniano, forman un espacio vectorial completo con las propiedades de uno de Hilbert. El conjunto de las funciones electrónicas que son solución a la ecuación (3.a), constituyen un subespacio del anterior con sus mismas propiedades. Por ello, toda función de dicho subespacio, podrá describirse como una combinación lineal (CL) de las funciones de la base.

En el caso de un sistema polielectrónico, el cálculo exacto de sus funciones es imposible y, por este motivo, no es posible tener una base constituida por tales fun-

ciones, las cuales, sin embargo, son fácilmente calculables para un sistema monoeléctrico. Para estos sistemas, se cumple que

$$f(q_1) = \sum_k^m c_k \cdot f_k(q_1) \quad (5)$$

siendo  $f$  una función monoeléctrica cualquiera y  $f_k$  una función de la base. Haciendo uso de las propiedades de los espacios vectoriales y de la definición de producto directo dentro de los mismos, una función polielectrica  $f(q_1, \dots, q_n)$  puede expresarse en términos de la base monoeléctrica como sigue

$$f(q_1, \dots, q_n) = \sum_{k_1, \dots, k_n} c_{k_1, \dots, k_n} \cdot f_{k_1}(q_1) \cdot \dots \cdot f_{k_n}(q_n) \quad (6)$$

donde la suma se realiza para cualquier combinación de los índices entre 1 y  $m$ , siendo  $m$  la dimensión de la base monoeléctrica. Dentro de la Mecánica Cuántica, cada producto de la forma  $f_{k_1}(q_1) \cdot \dots \cdot f_{k_n}(q_n)$ , se conoce como un producto de Hartree, siendo posible, establecer el siguiente /4/:

#### TEOREMA DE EXPANSION:

Toda función  $n$ -eléctrica normalizable, puede expandirse como CL de productos de Hartree calculados a partir de una base monoeléctrica completa.

Dado que en nuestro caso, las funciones electrónicas han de ser antisimétricas por el intercambio entre cualquier par de electrones, es necesario dar esa cualidad a la función descrita por la ecuación (6), lo que se efectúa fácilmente con la introducción del operador antisimetrizador  $\hat{O}_{AS}$  de expresión

$$\hat{O}_{AS} = (N!)^{-1} \cdot \sum_p (-1)^p \hat{P} \quad (7)$$

La forma de la función  $f$  una vez ha actuado el operador,

es la siguiente

$$\begin{aligned}
 f^{AS} &= (N!)^{-1} \sum_{k_1, \dots, k_n} c_{k_1, \dots, k_n} \det(f_{k_1} \dots f_{k_n}) = \\
 &= \sum_{k_1 < \dots < k_n} \det(f_{k_1} \dots f_{k_n}) \quad (8)
 \end{aligned}$$

donde por  $\det(f_{k_1} \dots f_{k_n})$  se ha simbolizado el determinante de Slater (DS) asociado a cada producto de Hartree, construido de forma que los elementos de la diagonal principal son los elementos que integran el producto de Hartree. Sustituyendo estos últimos por determinantes de Slater, el Teorema de Expansión puede formularse como sigue /4/:

Toda función normalizable antisimétrica, puede expresarse como CL de una serie de DS calculados a partir de una base monoeléctronica completa.

Digamos, por último, que cada DS representa una posible configuración electrónica molecular y, por ello, a veces, se usa dicho término como sinónimo. Los métodos de cálculo que sólo usan una configuración para representar la parte electrónica de la función de onda, se conocen como monodeterminantales, mientras que cuando al expresar la citada función empleamos una CL de DS, estamos dentro del método de superposición de configuraciones (CI) o del de las multiconfiguraciones (MCSCF) /5/.

### 2.3 Simetría de las funciones aproximadas.

Dentro de la aproximación Born-Oppenheimer, el estudio de la simetría de la función de onda electrónica, presenta las siguientes particularidades:

- a) Sólo es necesario considerar un subgrupo del grupo inicial de las transformaciones dentro del espacio

de las conformaciones de la molécula, que es el constituido por las transformaciones que nos dejan la conformación nuclear fija y la electrónica indistinguible de la original. Este nuevo conjunto de transformaciones, se conoce como el conjunto de operaciones del grupo de simetría de la molécula, formado por todas aquellas operaciones que dejan el HBO invariante.

b) Por tratarse de una función aproximada, el conjunto de ecuaciones que se satisface cuando  $f$  es la función de onda exacta

$$[\hat{H}, \hat{O}_r] = 0 \quad (9.a)$$

$$\hat{O}_r f = o_r f \quad (9.b)$$

$$\hat{H} f = E f \quad (9.c)$$

hasta el momento, no se ha demostrado que siga siendo válido cuando la función es aproximada, es decir, no hay demostración de que las funciones aproximadas sigan siendo adaptadas a la simetría y cumplan la ecuación (9.b).

Para facilitar el cálculo y clasificación de las funciones aproximadas, supondremos que las mismas están adaptadas a la simetría, aunque esto sea una restricción en el comportamiento. Las implicaciones de tal restricción, se analizarán posteriormente para un caso particular de función.

#### 2.4 El principio y método variacional.

El cálculo de la función aproximada que satisfaciendo la ecuación (3) sea, a su vez, lo más parecida posible a la exacta dentro del tipo de función elegida, se efectúa recurriendo al método de las variaciones o al de

las perturbaciones. Dado que sólo se usará en todo el tratamiento posterior el de variaciones, únicamente nos centraremos en el mismo.

La idea fundamental del método de las variaciones, consiste en optimizar una función cuya expresión matemática se ha elegido previamente, utilizando para ello el Principio Variacional. Remarquemos, en este punto, que no todas las funciones son adecuadas para ser utilizadas como de prueba en un sistema concreto. La función utilizada debe cumplir las denominadas condiciones de "buen comportamiento" (continua, finita, cuadráticamente integrable, etc.), y, además, ha de satisfacer las condiciones de contorno del sistema al que va a representar.

Una vez elegida la forma de la función, el cálculo de los parámetros de la misma que hagan su descripción lo más próxima posible a la buscada, es decir, la exacta, se realiza sobre la base del Principio Variacional. A partir del mismo, se puede establecer que la mejor expresión de la función elegida será aquella en la que los parámetros que la definen nos llevan a una energía total menor, en la escala usual de energías. El valor de la misma, a causa del principio antes citado, siempre será mayor que la que obtendríamos empleando la función exacta, tal como se refleja en esta ecuación

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_{\text{exacta}} = \frac{\langle \psi_{\text{ex}} | \hat{H} | \psi_{\text{ex}} \rangle}{\langle \psi_{\text{ex}} | \psi_{\text{ex}} \rangle} \quad (10)$$

Es conveniente, al llegar a esta altura, citar ciertas peculiaridades del método, importantes a la hora de valorar los resultados obtenidos por la utilización del mismo, y que seguidamente se indican:

- a) Dado que para calcular los parámetros funcionales que minimizan la energía, sólo comprobamos que matemáticamente se cumpla que

$$\partial E / \partial \Psi = 0 \quad (11)$$

únicamente es posible afirmar que hemos llegado a un punto estacionario. Una vez conocida la solución, se ha de comprobar si la misma corresponde a un mínimo. Esto, será la causa de algunos de los problemas de inestabilidad del método Hartree-Fock, entendiéndose por tal el hecho de que la función calculada no sea un mínimo.

- b) Para cada tipo de función de prueba, se puede calcular el estado fundamental, aceptando como tal al estado de menor energía. Sin embargo, esto no nos asegura que el mínimo obtenido, cuando se trata de tal punto, sea absoluto, dado que para otro tipo de función de prueba podemos llegar a un mínimo de menor energía.
- c) Sólo nos asegura la obtención de una energía optimizada, pero ello no implica que el resto de las propiedades hayan sido optimizadas. De hecho, se observan, para algunas propiedades, serias discrepancias entre los valores calculados a partir de funciones energéticamente optimizadas y sus valores experimentales. No existe un equivalente al Principio Variacional para las otras propiedades.

La extensión del método de las variaciones para estados distintos al fundamental, es posible si imponemos que la función del estado estudiado sea ortogonal a la función exacta de cada uno de los estados de menor energía. Dado que estas no son conocidas, la misma situación es aproximadamente válida si utilizamos las funciones no exactas. En cualquier caso, si los estados son necesari-

riamente ortogonales, caso de funciones de distinta simetría, por ejemplo, será posible calcular el estado fundamental de cada tipo de simetría automáticamente. Los demás estados serán igualmente calculables, una vez asegurada la ortogonalidad /6/.

Por último, dada su utilidad, citemos el caso en el que la función de prueba se exprese como CL de funciones ya conocidas, conocido con el nombre de Método de las Variaciones Lineales dentro del contexto en que nos encontramos. En este caso, es posible demostrar /7/, que se obtienen tantas soluciones como funciones intervienen en la expansión, y que sus energías asociadas cumplen ser  $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \leq E_n$ . Al aumentar la dimensión de la CL, los niveles energéticos se estabilizan, aproximándose monótonamente a los obtenidos cuando la expansión tiene infinitos términos o es exacta. Este es el llamado Teorema de Separación /7/.

### 3 Las aproximaciones monodeterminantales. El método Hartree-Fock o del campo autoconsistente.

A partir de aquí, nos centramos en aquellos métodos que aproximan la parte electrónica de la función de onda por un único DS y cuyo hamiltoniano es el HBO. Este es el nivel de las partículas independientes, ya que un DS puede considerarse como la parte antisimétrica de un producto de Hartree y, dentro de este último, la función se representa por un producto de funciones monoeléctricas denominadas orbitales moleculares (MO). Esto equivale a suponer que el sistema se halla constituido por partículas independientes.

La resolución de las ecuaciones que resulten, se puede realizar exactamente, salvo aproximaciones numéricas de

menor importancia, con lo cual los resultados se denominan de nivel "ab initio", o bien es posible que parte de las integrales se aproximen empíricamente y el resto se prefijen a un valor determinado a partir de criterios físicos, caso de los resultados semiempíricos. En todo caso, es sólo una cuestión de procedimiento. En ambos casos, hemos de resolver las ecuaciones (3.a) y (3.b). A efectos del tratamiento posterior, es más apropiada la escritura de las mismas como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (12.a)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_i (\hat{T}_i + \sum_n \hat{V}_{ni}) \quad (12.b)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i < j} (\hat{V}_{ij}) \quad (12.c)$$

donde  $i$  indica uno cualquiera de los electrones,  $j$  se refiere a un electrón distinto del  $i$ -ésimo, y  $n$  se usa para cada uno de los  $M-N$  núcleos ( $M$  es el número total de partículas y  $N$  es el de electrones).

### 3.1 La aproximación del campo central.

El problema fundamental al intentar resolver la ecuación (12), surge del término  $\hat{H}_1$ , el cual es demasiado importante para ser tratado como el término perturbador en una teoría de perturbaciones donde  $\hat{H}_0$  fuese el hamiltoniano sin perturbar, a la vez que es demasiado grande como para despreciarlo.

Para el caso de sistemas atómicos, es posible resolver el problema desdoblado el término  $\hat{H}_1$  en una componente esférica y otra constituida por su desviación de esa simetría. La primera componente, puede calcularse por integración de  $\hat{H}_1$  con respecto a las variables angulares y radiales de los  $N-1$  electrones. El resto de los términos, constituirán la otra componente, de perturbación. De esta

forma, el hamiltoniano sin perturbar tendrá la forma

$$\hat{H}_s = \hat{H}_o + \langle \hat{V}_{ee} \rangle = \sum_i ( \hat{T}_i + \sum_n \hat{V}_{ni} + \langle \hat{V}_{ee} \rangle_i ) \quad (13)$$

operador que sólo depende de las coordenadas de un electrón, por lo cual, la ecuación de valores propios-vectores propios resultante para el sistema, es separable en N ecuaciones monoeléctricas. Los orbitales que se obtienen de la resolución de las mismas, se denominan del campo central, y constituyen un tipo de orbital atómico (AO).

La extensión de este tratamiento al caso molecular, es difícil, ya que el campo creado no tiene simetría esférica ni en primera aproximación. Los resultados de los intentos realizados hasta el momento, son bastante pobres.

### 3.2 La aproximación y método Hartree-Fock.

La idea central subyacente dentro del método Hartree-Fock, está en que es posible generar un potencial  $V_e$  actuante sobre cada electrón, y que sea un potencial promediado del de los demás electrones. De esta forma, las ecuaciones de valores-vectores propios se podrán separar en una para cada electrón, de la misma manera que en el caso del apartado anterior. El potencial  $V_e$ , dependerá de las posiciones de los N-1 electrones, es decir, de los N-1 orbitales que definen dichas posiciones. Por este motivo, el cálculo de los orbitales ha de efectuarse de una forma iterativa a partir de unos iniciales que nos permiten la estimación del valor de  $V_e$ , el cual nos lleva a unos nuevos orbitales por resolución de las ecuaciones, con los cuales redefinimos  $V_e$ . Al final de este proceso, se llega a un punto en el que los orbitales empleados en un ciclo iterativo para estimar  $V_e$ , den lugar, dentro de un criterio de convergencia previamente establecido, a los mismos orbitales,

momento en el cual se dice que el proceso es autoconsistente y de ahí el nombre que a veces se dá al método. Al final del proceso, tanto los orbitales como el término  $V_e$ , por lo tanto el campo total, son autoconsistentes. La forma analítica de  $V_e$ , se puede deducir matemáticamente y queda determinada exclusivamente por el tipo de función de onda elegido.

Los errores obtenidos en la utilización del método, sólo son del orden del 1% de los obtenidos con métodos más elaborados, para la energía. De todas formas, la importancia del método, no reside únicamente en esta propiedad, sino que puede ser descrita también en esta frase de Nesbet /8/:

"... es un primer paso hacia la solución "ab initio" de la ecuación de Schrödinger para un sistema polielectrónico ... (y) el último sostenido por una intuición física antes de estar obligados a trabajar en términos de superposición de amplitudes de onda."

### 3.2.1 Las ecuaciones Hartree-Fock.

Las ecuaciones Hartree-Fock, son un conjunto de  $N$  ecuaciones monoeléctricas, una para cada electrón, que nos permiten calcular los orbitales cuya energía es mínima, dentro de la forma elegida, para la citada molécula. Los orbitales así calculados, reciben el nombre de orbitales Hartree-Fock (HFO) del sistema considerado. La validez de estas ecuaciones, es tanto para átomos como moléculas.

La obtención de las ecuaciones Hartree-Fock, se realiza por aplicación directa del método de las variaciones, es decir, elegida la función, en este caso un determinante de Slater, se obtiene la expresión analítica de la energía de la ecuación

$$E = \langle D | \hat{H} D \rangle / \langle D | D \rangle \quad (14)$$

donde D es el determinante de Slater. Conocida la energía, se deriva la misma con respecto a los orbitales, para obtener, al igualar a cero el resultado de la derivación, un sistema de ecuaciones lineales, que son las ecuaciones buscadas.

Todo el proceso, queda grandemente simplificado, si imponemos que el determinante esté normalizado, lo cual, puede demostrarse que se cumple siempre que los orbitales sean ortonormales. La condición de ortonormalidad de los orbitales, se asegura a través del método iterativo mediante el método de los multiplicadores de Lagrange, que no es más que un método de búsqueda de mínimos condicionados. Dentro del mismo, la función a minimizar es

$$E' = (E - \sum_{i,j}^N \epsilon_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle) \quad (15)$$

en donde  $E = \langle D | \hat{H} D \rangle$  y  $\epsilon_{ij}$  son los multiplicadores de Lagrange.

La expresión de la energía cuando la función se representa por un DS se puede obtener por las reglas de Slater-Löwdin /9/, y es de la forma

$$E = \sum_i \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \sum_{i < j} (\langle \phi_i \phi_j | \hat{g}_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \hat{g}_{ij} | \phi_j \phi_i \rangle) \quad (16)$$

si definimos

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i < j} \hat{g}_{ij} \quad (17)$$

lo que nos lleva, después de un elaborado proceso /10/, a las siguientes ecuaciones, que se cumplen simultáneamente

$$\hat{F}_i \phi_i = \sum_j^N \phi_j \epsilon_{ji} \quad (18.a)$$

$$\hat{F}_i \phi_i^* = \sum_j \phi_j^* \epsilon_{ji}^* \quad (18.b)$$

$$\hat{F}_i = 0.5 n_i \hat{h}_i + \sum_j (a_{ij} \hat{J}_j - b_{ij} \hat{K}_j) \quad (18.c)$$

$$\hat{J}_i(1) \phi_j(1) = \langle \phi_i(2) | r_{12}^{-1} \phi_i(2) \rangle \phi_j(1) \quad (18.d)$$

$$\hat{K}_i(1) \phi_j(1) = \langle \phi_i(2) | r_{12}^{-1} \phi_j(2) \rangle \phi_i(1) \quad (18.e)$$

conocidas como ecuaciones Hartree-Fock (HF), donde  $n_i$ ,  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  son constantes numéricas que nos definen el estado electrónico estudiado. Aunque existen tantas ecuaciones como electrones, el número de operadores de Fock diferentes es igual al número de capas existentes en el estado electrónico, definiéndose como capa al conjunto de orbitales que tienen el mismo operador de Fock. En el caso del singlete fundamental,  $n$  electrones  $n/2$  orbitales doblemente ocupados, el número de capas es uno, denominándose el estado de capas cerradas. El resto de los casos, entran dentro de lo que se denominan capas abiertas y dado su importancia, los describiremos en un apartado especial. Para el caso de las capas cerradas, puede demostrarse /12/ que los orbitales son, en cualquier ciclo del proceso iterativo, automáticamente ortogonales. En este caso, por lo tanto, la ortogonalidad no representa una restricción en el comportamiento de los orbitales.

De una manera general, puede demostrarse el conjunto de las propiedades que seguidamente reseñamos:

- a) El operador de Fock  $\hat{F}_i$ , es hermitico y, por ello, los valores propios son reales y los vectores propios, salvo degeneración, son ortogonales (ortonormales).
- b) El operador de Fock, es invariante bajo cualquier transformación unitaria de los HFO de una capa, lo mismo que la energía total. Debido a ello, para capas cerradas, es posible escribir la ecuación (18.a) en forma de una pseudo-ecuación de valores-vectores propios, los mismo que la (18.b)

$$\hat{F}_i \phi_i = \epsilon_{ii} \phi_i \quad (19)$$

- c) Se cumple el Teorema de Brillouin /13/ para las integrales del tipo  $\int_D \phi_i^* \hat{H} \phi_i$ , donde  $D$  es el DS del sistema construido con HFO y  $\int_D \phi_i^* \hat{H} \phi_i$  es un DS monoexcitado construido al sustituir el HFO  $i$ , ocupado, por el  $l$ , vacante.

### 3.2.2 Las propiedades de simetría dentro del método Hartree-Fock.

Al hablar de simetría dentro del método HF, nos referimos tanto a la simetría de la parte espacial de la función, como a las propiedades con respecto al spin que la misma presenta. El estudio de cada una de ellas, se efectuará en los apartados siguientes.

#### 3.2.2.1 La simetría espacial.

El operador de Fock de una capa, ecuación (18.c), puede expresarse, agrupando los términos de potencial, como

$$\hat{F}(1) = \hat{T}(1) + \hat{V}(1) \quad (20)$$

donde el primer término de la derecha agrupa la energía cinética de un sólo electrón, en nuestro caso el  $l$ , y el segundo término es igual a

$$\hat{V}(1) = \sum_n \hat{V}_{n1} + \hat{J}(1) - \hat{K}(1) \quad (21)$$

y es, de hecho, el campo de la molécula. Dado que la energía cinética es invariante frente a cualquier operación de simetría, nuestra atención ha de fijarse en el comportamiento del citado potencial.

Al estudiar el comportamiento del potencial o campo de la molécula, la idea central, es la expuesta por Herzberg /14/:

"En general, este campo no posee en cada instante la

simetría total del grupo puntual asociado a la conformación nuclear, pero si promediamos el campo de los otros electrones de una forma adecuada, podemos, de nuevo, obtener un campo que tenga esa simetría. En general, este campo promediado representa una buena aproximación, pero es bueno tener presente que sólo con esta suposición pueden los orbitales ser clasificados de la misma manera que los estados electrónicos." Conforme a lo anterior, podemos suponer que el operador  $\hat{V}$  es invariante con las operaciones de simetría del grupo puntual de la conformación nuclear de la molécula y que, debido a ello, los HFO serán funciones propias de los operadores de simetría de la molécula, por lo cual podrán clasificarse por su comportamiento con respecto a los mismos. Para distinguir entre estados y HFO, los primeros se designarán con mayúsculas y los últimos con minúsculas. Para finalizar este punto, remarquemos que el hecho de que los HFO sean adaptados a la simetría, implica que el DS que nos describe el estado también lo está, luego, la consecuencia última de la suposición de que  $\hat{V}$  es invariante, se puede escribir como

$$\hat{O}_r D = o_r D \quad (22)$$

equivalente a decir que

$$\hat{O}_r \hat{F} = \hat{F} \hat{O}_r \quad (23)$$

El establecimiento de estas condiciones dentro del método HF, suscita de nuevo el problema de la restricción al comportamiento de la función aproximada, en este caso un DS. Löwdin expresa este punto, denominado dilema de la simetría por él /15/, de esta manera:

"Aparentemente, existe un cierto dilema de simetría en el esquema HF basado en un único DS. Si uno busca el mínimo absoluto de la energía, se pierden las propie-

dades de simetría, y, si se restablecen, la energía aumenta considerablemente."

Ejemplos de esto, se encuentran fácilmente en la bibliografía /16/.

Si nuestro sistema electrónico molecular se compone de varias capas, el procedimiento y algunas de las conclusiones podrán aplicarse a cada una de ellas. Sin embargo, más que entrar en ello, destacaremos las diferencias, resumidas en este párrafo de Lax /17/:

"Para el caso de capas abiertas, el grupo  $G$  bajo el cual los HFO forman un espacio invariante, será un subgrupo del grupo de simetría  $G_m$  del operador hamiltoniano de la molécula ... y lo mismo sucede con el operador de Fock."

Asimismo, afirma que dentro del grupo  $G_m$ , el determinante pertenecerá a una representación reducible, mientras que dentro de  $G$  será base de una representación irreducible de orden uno. Este problema se conoce como reducción de simetría y no se pone de manifiesto más que en determinados casos. Al salirnos de los métodos monodeterminantales, automáticamente superamos su existencia /18/, ya que en general se deben a una incompleta ocupación de las capas.

### 3.2.2.2 La simetría de spin.

Desde un punto de vista experimental, las moléculas se observan en estados estacionarios que, respecto al spin, son puros. Esto se refleja dentro de la Mecánica Cuántica, en que las funciones de onda exactas son estados propios de los operadores de spin, fundamentalmente a causa de que el operador de Hamilton no relativista sólo depende de

coordenadas espaciales y, por lo tanto, es válido el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (24.a)$$

$$\hat{S}^2\Psi = S(S+1)\hbar^2\Psi \quad (24.b)$$

$$\hat{S}_z\Psi = M_s\hbar\Psi \quad (24.c)$$

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = [\hat{H}, \hat{S}_z] = 0 \quad (24.d)$$

Cuando en lugar de funciones de onda exactas, empleamos determinantes de Slater, veremos que ya no siempre son correctas. El estudio de este caso particular, se lleva a cabo seguidamente de acuerdo con el enfoque de Löwdin /19/ y Pauncz /20/.

### 3.2.2.2.1 Expresión de los operadores. La identidad de Dirac.

Basándonos en las propiedades de los operadores momento angular generalizado y en el Teorema de Adición de los Momentos Angulares /21/, es posible, para un sistema electrónico constituido por N partículas, definir los siguientes operadores de spin

$$\hat{S}_x = \sum_i^N \hat{s}_{xi} ; \quad \hat{S}_y = \sum_i^N \hat{s}_{yi} ; \quad \hat{S}_z = \sum_i^N \hat{s}_{zi} \quad (25.a)$$

$$\hat{S} = \hat{S}_x \hat{i} + \hat{S}_y \hat{j} + \hat{S}_z \hat{k} \quad (25.b)$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S} \cdot \hat{S} \quad (25.c)$$

que cumplen las siguientes relaciones de conmutación entre ellos

$$[\hat{S}, \hat{S}^2] = 0 \quad (26.a)$$

$$[\hat{S}_i, \hat{S}^2] = 0 \quad (26.b)$$

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \Delta_{ij} \cdot (i\hbar\hat{S}_k) \quad \left\{ \begin{array}{l} i, j, k = x, y, z \\ i \wedge j = k \\ \Delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i = j \\ 1 & \text{si } i \neq j \end{cases} \end{array} \right. \quad (26.c)$$

y además conmutan con el HBO.

Llegados a este punto, a efectos de su utilización posterior, es interesante expresar el operador  $\hat{S}^2$  a partir de la identidad de Dirac /22/. Según la misma, para un sistema de electrones

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \sigma(1)\sigma(2) = 0.5(\hat{P}_{12} - 0.25 \cdot \hat{1}) \sigma(1)\sigma(2) \quad (27)$$

siendo  $\hat{P}_{12}$  el operador permutación que intercambia las componentes de spin de los electrones 1 y 2, representadas por  $\sigma$  en general, y de valores  $\alpha$  o  $\beta$ . La extensión al caso de N electrones, es inmediata

$$\sum_{i < j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \sigma(1 \dots N) = \sum_{i < j} (-0.25 \cdot \hat{1} + 0.5 \cdot \hat{P}_{ij}) \sigma(1 \dots N) \quad (28)$$

con lo que el operador  $\hat{S}^2$  se puede expresar así

$$(29)$$

ecuación que será fundamental para todo el tratamiento posterior.

### 3.2.2.2.2 Las funciones propias de spin.

Al hablar de funciones propias de spin dentro de un sistema de N electrones, entendemos como tal al subespacio de las funciones de spin que son simultáneamente funciones propias de los operadores  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ .

Para un sistema monoeléctrico, las funciones propias de spin, se designan como  $\alpha$  y  $\beta$ , cumpliéndose

$$\hat{S}_z \alpha = 0.5 \hbar \alpha ; \quad \hat{S}^2 \alpha = (3/4) \hbar^2 \alpha \quad (30.a)$$

$$\hat{S}_z \beta = -0.5 \hbar \beta ; \quad \hat{S}^2 \beta = (3/4) \hbar^2 \beta \quad (30.b)$$

ecuaciones que nos definen unívocamente el comportamiento de las mismas.

La búsqueda de las funciones polieletrónicas de spin que cumplan ser funciones propias de los operadores  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ , puede realizarse conforme al Teorema de Expansión reformulado para las funciones de spin. En este caso, las funciones de base, se denominan funciones primitivas de spin, equivalentes en el espacio de spin a los productos de Hartree de las funciones espaciales, donde cada componente de dichas primitivas son funciones monoeléctricas de spin  $\sigma_i$ .

$$\sigma_i = \sigma_1(1) \cdot \sigma_2(2) \cdot \dots \cdot \sigma_N(N) \quad (31)$$

Estas funciones primitivas, cumplen ser funciones propias del operador  $\hat{S}_z$ , como puede comprobarse fácilmente de la definición del citado operador como suma de los operadores  $\hat{s}_z$  de cada electrón. El número total de dichas funciones, si el espacio tiene N electrones, es  $2^N$ , de valor propio con respecto al operador  $\hat{S}_z$  dado por la ecuación

$$\hat{S}_z \sigma_i = 0.5 \cdot (\mu - \nu) \cdot \sigma_i(\mu, \nu) = M_s \cdot \sigma_i(\mu, \nu) \quad (32)$$

donde  $\mu$  es el número de funciones monoeléctricas de spin  $\alpha$  y  $\nu$  es el número de las misma igual a  $\beta$ . Según el valor de  $M_s$ , se podrán agrupar las  $2^N$  primitivas en subespacios degenerados en  $M_s$ . El número de primitivas en cada subespacio se puede calcular por la fórmula

$$\binom{N}{\mu} = N! / (\mu! \cdot \nu!) \quad (33)$$

Al estudiar el comportamiento de las funciones primitivas con respecto al operador  $\hat{S}^2$ , vemos que las mismas no son funciones propias del citado operador, salvo en el caso en que todas las funciones monoeléctricas sean iguales. En el resto de los casos, la aplicación del operador  $\hat{P}_{ij}$  que aparece dentro de la expresión (29),

transforma la función primitiva en una CL de dichas funciones dentro del subespacio en  $M_g$  cuyo valor sea el de la función inicial, dado que la permutación sólo altera el orden en que aparecen las funciones monoeléctricas en cada elemento de la combinación. Puede verse que la combinación lineal se extiende sobre todo el subespacio.

A partir de estas propiedades, puede verse que la suma de todas las primitivas de un subespacio, es una función propia del operador  $\hat{S}^2$  además de serlo de  $\hat{S}_z$ . Dicha suma, se denomina vector diagonal del subespacio de las funciones primitivas, denotado  $[\alpha^\mu \beta^\nu]$ , de la forma

$$[\alpha^2 \beta] = \alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha \quad (34)$$

para el caso particular en que  $\mu=2$  y  $\nu=1$  /23/. Puede demostrarse que los vectores diagonales de un sistema de  $N$  electrones cumplen

$$\hat{S}^2 [\alpha^\mu \beta^\nu] = \frac{N}{2} \left( \frac{N}{2} + 1 \right) [\alpha^\mu \beta^\nu] \quad (35.a)$$

$$\hat{S}_z [\alpha^\mu \beta^\nu] = \frac{1}{2} (\mu - \nu) [\alpha^\mu \beta^\nu] \quad (35.b)$$

por lo que integran un espacio de funciones propias de spin.

### 3.2.2.2.3 Comportamiento de los determinantes de Slater desde el punto de vista del spin.

En este apartado, sólo pretendemos fijar los principios para el estudio del spin dentro de los DS, ya que el estudio en profundidad implica conocer la forma del determinante. Como la misma varía según las variedades del método HF, un estudio más detallado se hará al describir dichas variedades.

De una manera general, un DS quedó definido en su forma

en la ecuación (8)

$$D = \hat{O}_{AS} \phi_1(1) \cdots \phi_n(n) \quad (36)$$

donde  $\phi_i$  es un orbital que lo integra. Cada orbital, presenta una dependencia en las coordenadas espaciales y de spin que, en el caso más general, es de la forma

$$\phi_i = \psi_i^+(r) \alpha(\xi) + \psi_i^-(r) \beta(\xi) \quad (37)$$

Definidos de esta forma, el problema es que los orbitales no son funciones propias de spin, dado que no lo son del operador  $\hat{S}_z$ . Una definición de los mismos como

$$\phi_i = \psi_i(r) \sigma_i(\xi) ; \sigma(\xi) \begin{cases} \alpha(\xi) \\ \beta(\xi) \end{cases} \quad (38)$$

permite superar este escollo, aunque debe recordarse que con ello hemos restringido el comportamiento de los mismos.

A partir de la definición establecida en la ecuación (38), la forma de un DS en el que usemos tales orbitales es

$$D = \hat{O}_{AS} \left( \prod_i^N \psi_i(r) \sigma_i(\xi) \right) = \hat{O}_{AS} \phi \sigma \quad (39)$$

donde por  $\sigma$  hemos representado a la función primitiva y por  $\phi$  al producto de Hartree de las partes espaciales. Dado que

$$[\hat{O}_{AS}, \hat{S}^2] = 0 \quad (40.a)$$

$$[\hat{O}_{AS}, \hat{S}_z] = 0 \quad (40.b)$$

la actuación de los operadores de spin  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  sobre un DS definido por la expresión (39), se resume en las ecuaciones siguientes

$$\hat{S}^2 D = \hat{O}_{AS} \phi \hat{S}^2 \sigma \quad (41.a)$$

$$\hat{S}_z D = \hat{O}_{AS} \phi \hat{S}_z \sigma \quad (41.b)$$

observandose de las mismas, que el comportamiento con respecto al spin de los DS es idéntico al que presentan las funciones primitivas que lo definen. Se puede comprobar que dicho comportamiento es de la forma

$$\hat{S}_z \sigma = M_s \sigma \quad (42.a)$$

$$\hat{S}^2 \sigma = -\frac{1}{4} N(N-4) \sigma + \sum_{i < j}^N \hat{P}_{ij} \sigma \quad (42.b)$$

siendo N el número de electrones y manteniendo para el resto de los símbolos las definiciones ya vistas.

### 3.2.3 Variantes de la aproximación Hartree-Fock. Métodos Hartree-Fock.

Hasta ahora, hemos establecido las características del método HF. Sin embargo, bajo esta denominación, dependiendo de la forma del determinante, existen diferentes variantes conocidas como métodos HF más un calificativo. A partir de ahora, emplearemos la locución "método HF" para designarlos a todos y, por ejemplo, "método HF restringido" designará una de las variantes. La metodología para la obtención de las ecuaciones HF, es la misma para todos ellos.

Una clasificación de los distintos métodos, se indica en la Figura II.1 basándonos en los estudios de Nesbet /8/ y Löwdin /15/. La descripción de cada uno de ellos, se lleva a cabo seguidamente.

#### 3.2.3.1 Las restricciones de equivalencia y simetría.

En la metodología HF, tienen especial entidad, dos propiedades, denominadas de equivalencia y de simetría respectivamente. El cumplimiento de las mismas por los HFO, hecho diferencial entre diferentes métodos HF, por tratar-

MÉTODOS HF

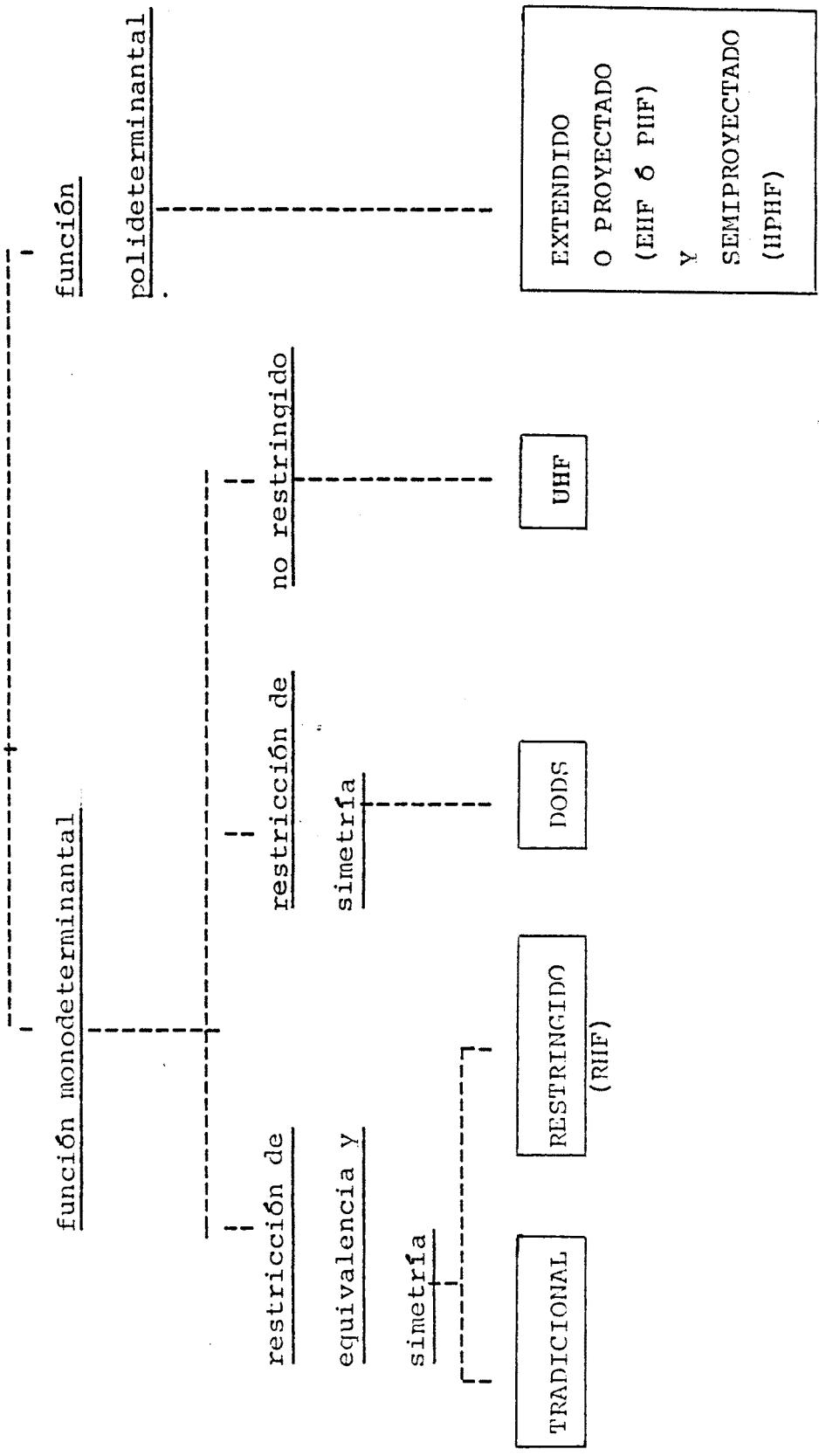


FIGURA II.1.- Clasificación de las variantes a  
la aproximación o método Hartree-  
Fock.

se de algo que se impone a los orbitales, es generalmente conocido como las restricciones de equivalencia y simetría.

Suponer que se está cumpliendo la propiedad de equivalencia de los HFO, equivale a que todas las transformaciones ortogonales de un conjunto de HFO lleven a otro conjunto idéntico al de partida o cuyos miembros son ortogonales a cada uno de los del conjunto inicial. Un caso particular de transformaciones ortogonales, es el caso de los operadores escalera /24/ y, concretamente, los operadores  $\hat{S}_+$  y  $\hat{S}_-$ . Es posible establecer a través de los mismos la propiedad de equivalencia. En este caso, los HFO estarán relacionados dos a dos por los citados operadores, es decir, la parte espacial de los orbitales relacionados es la misma, motivo éste por el cual el concepto de equivalencia y el de doble ocupación van íntimamente ligados. Aunque ésta no es la única forma de establecer la propiedad de equivalencia, si es la más usada corrientemente por lo que no describiremos otras.

La propiedad de simetría, no presenta elementos nuevos en el estudio, ya que la misma consiste en suponer que los orbitales están adaptados a la simetría y son, por ello, base de una representación irreducible del grupo puntual de la molécula.

### 3.2.3.2 El método UHF.

Las aproximaciones que se introducen en la forma del determinante en el método UHF ("Unrestricted HF"), como su nombre indica, son las más generales dentro de las que se hacen en los diferentes métodos, a saber:

- a) Los HFO se obtienen al resolver la ecuación (15),  

$$\delta \langle D | \hat{H} D \rangle = 0$$
, y los orbitales sólo cumplen ser ortonormales.

b) La forma analítica de los orbitales es la definida en la ecuación (37).

c) El DS es de la forma

$$D = \hat{O}_{AS}(\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \dots)$$

donde se ha empleado la misma simbología que en apartados anteriores.

Con estas premisas, las ecuaciones HF a las que se llega son las ya descritas en el apartado 3.2.1 y, por consiguiente, no necesitan más comentarios. El método UHF coincide con la formulación allí vista.

Con respecto al comportamiento de spin, los orbitales no son funciones propias del operador  $\hat{s}_z$  de cada electrón y, por esta causa, el DS construido a partir de estos orbitales no es separable tal como se hizo en la ecuación (39). Este hecho, impide la aplicación del tratamiento seguido hasta ahora para el spin, con lo cual, no puede, en general, afirmarse nada con respecto al mismo para los estados estudiados con dicho método, salvo que no son estados puros de spin.

Al estudiar el comportamiento con respecto a la simetría, se puede comprobar que el DS es base de una representación reducible, es decir, es una CL de DS cuya representación es irreducible y de especies diferentes de simetría, tal como se indica en la siguiente ecuación

$$D = \sum_k D_k = \sum_k (\hat{O}_k \cdot D) \quad (43)$$

donde  $\hat{P}_K$  es el operador de proyección sobre un espacio de simetría definido por la ecuación

$$\hat{O}_r D_K = o_{rK} \cdot D_K \quad (44)$$

Basandonos en esto, la energía total del sistema puede

escribirse como

$$E = \sum_k \omega_k E_k \quad (45.a)$$

$$\omega_k = \langle D_k | D_k \rangle \quad (45.b)$$

$$0 = \omega_k = 1 \quad (45.c)$$

$$\sum_k \omega_k = 1 \quad (45.d)$$

Salvo en el caso en que todas las componentes  $E_k$  sean iguales, ha de existir al menos una cuya energía asociada sea menor que la UHF. La obtención de la componente del DS y de la energía asociada a la misma, se realiza por medio de los operadores de proyección  $\hat{O}_k$ . Esta es la filosofía de los métodos proyectados y semiprojectados HF que posteriormente se describen.

### 3.2.3.3 El método RHF.

El método RHF ("Restricted HF"), también conocido como el método de las restricciones de equivalencia y simetría, se basa en estos puntos:

a) Los HFO que son solución de la ecuación (15) cumplen ser

- ortonormales
- equivalentes dos a dos
- adaptados a la simetría

b) La forma analítica de los mismos es la definida en la ecuación (38)

c) El determinante de Slater es de la forma

$$D = \hat{O}_{AS} (\psi_1 \alpha_1(1) \cdot \psi_1 \beta_1(2) \cdot \dots)$$

Cuando en el sistema electrónico sólo tenemos una capa, caso capas cerradas, los orbitales, como ya se indicó, son automáticamente ortonormales y, por este motivo, se satisface de manera inmediata la llamada restricción de equivalencia. Como consecuencia, en estos casos, las dos primeras condiciones impuestas a los orbitales dejan de ser

restricciones. Al resolver el sistema de ecuaciones, se llega a un conjunto de ecuaciones formalmente idénticas a las que se tenían en el método UHF, pero ahora los sumatorios se extienden únicamente sobre los orbitales doblemente ocupados, es decir, sólo aparecerán la mitad de componentes espaciales en el problema.

Para el caso de capas abiertas, la ortogonalidad entre los orbitales sólo se cumple automáticamente dentro de cada capa. Por esta causa, existirán multiplicadores de Lagrange no-diagonales en las ecuaciones imposibles de eliminar puesto que nos aseguran la ortogonalidad entre los orbitales de capas distintas. Las ecuaciones HF, en este caso, no podrán expresarse en forma de ecuaciones de pseudo valores-vectores propios de una forma inmediata, como sucedía en el caso de capas cerradas. Existe toda una teoría elaborada para tratar este obstáculo que se enunciará posteriormente. Sin embargo, es interesante incluir aquí la frase de Nesbet /8/ al respecto:

"El método de las restricciones de equivalencia y simetría, se piensa para permitir que los cálculos con capas abiertas puedan siempre tomar la forma de ecuaciones valores-vectores propios con un operador común para todos los HFO."

El comportamiento con respecto al spin de los DS en este método, queda sintetizado en la frase de Löwdin /19/:

"Un único DS cuyo número de orbitales con spin alfa ( $n_a$ ) sea mayor o igual que el de orbitales con spin beta ( $n_b$ ), representa un estado puro de spin sólo cuando el número de orbitales doblemente ocupados es igual a  $n_b$ ."

Dado que este es el caso dentro del método RHF, puede asegurarse que sus determinantes siempre son funciones propias

de  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ , cumpliéndose

$$\hat{S}_z D = M_S \cdot D = 0 \cdot D \quad (46.a)$$

$$\hat{S}^2 D = S \cdot (S + 1) \cdot D = 0 \cdot D \quad (46.b)$$

Respecto a la simetría, dado que los HFO están adaptados a la misma, el DS pertenecerá a una de las representaciones irreducibles, de la que formará base.

### 3.2.3.4 El método DODS.

Conocido por las siglas de su nombre en inglés, el método DODS ("Different Orbitals for Different Spins") puede contemplarse como un RHF en el cual no se impone la restricción de equivalencia, es decir, los orbitales no han de estar necesariamente doblemente ocupados. Todas las demás características, se mantienen, salvo que ahora la forma del DS es

$$D = \hat{O}_{AS} (\phi_1^\alpha \alpha_1(1) \cdot \phi_1^\beta \beta_1(2) \cdot \dots)$$

Al desarrollar las ecuaciones HF, se obtienen dos conjuntos de ecuaciones, uno para cada tipo de spin, de la forma

$$E = E^\alpha + E^\beta \quad (47.a)$$

$$\hat{F}_i^\alpha \psi_i^\alpha = \epsilon_{ii}^\alpha \psi_i^\alpha ; i=1, \dots, p \quad (47.b)$$

$$\hat{F}_i^\beta \psi_i^\beta = \epsilon_{ii}^\beta \psi_i^\beta ; i=p+1, \dots, q; p+q=N \quad (47.c)$$

$$\hat{F}_i^\alpha = \sum_i^p \hat{h}_i + \sum_i^p (J_{i_i} - \hat{K}_{i_i}) \quad (47.d)$$

Puede verse que los HFO calculados a partir de las mismas definen un DS que es función propia del operador  $\hat{S}_z$  pero no del  $\hat{S}^2$ , con la excepción, en este último caso, de aquel estado en que todos los electrones tengan el mismo comportamiento de spin. Puede calcularse la componente pura, haciendo uso de los operadores de proyección.

### 3.2.3.5 El método tradicional.

Al aplicarle este adjetivo a una variedad HF, estamos describiendo la aproximación utilizada originalmente por Hartree /25/ para sus cálculos atómicos. Las ecuaciones, son válidas sólo para sistemas atómicos y, por su forma, algunas veces se incluyen como caso particular del método RHF, aunque puede verse que ello no siempre es correcto, fundamentalmente a causa de la forma en que se calcula la energía.

En su formulación original, el método supone estas aproximaciones:

- a) Los orbitales están adaptados a la simetría esférica, siendo de la forma de un producto de una componente radial  $R_{nl}$  por una componente angular  $Y_{lm}$ , la misma para todos los orbitales cuyo número cuántico principal  $n$  es el mismo.
- b) La energía se expresa como una dependencia sólo en la componente radial de los orbitales, integrando, para ello, con respecto a las coordenadas angulares de los mismos. Esto, equivale a promediar la energía total para cada nivel electrónico, diferencia fundamental con el método RHF.
- c) Con la energía expresada como función sólo de la parte radial, se aplica el método variacional y se obtienen las ecuaciones HF. El número de ecuaciones que se obtienen es igual al de partes radiales distintas que intervienen.

La dificultad del método, estriba en que la ortogonalidad no se satisface automáticamente dentro de los orbitales que cumplen una misma ecuación, por lo que no es factible diagonalizar la matriz de los multiplicadores de Lagrange mediante transformaciones unitarias entre los orbitales

que cumplen la ecuación.

### 3.2.3.6 El método EHF.

Sugerido por Löwdin /26/, es el último de los métodos monodeterminantales y el primero de los que incluyen la superposición de configuraciones, aunque por la forma de deducción de la función, se incluye dentro de los métodos HF.

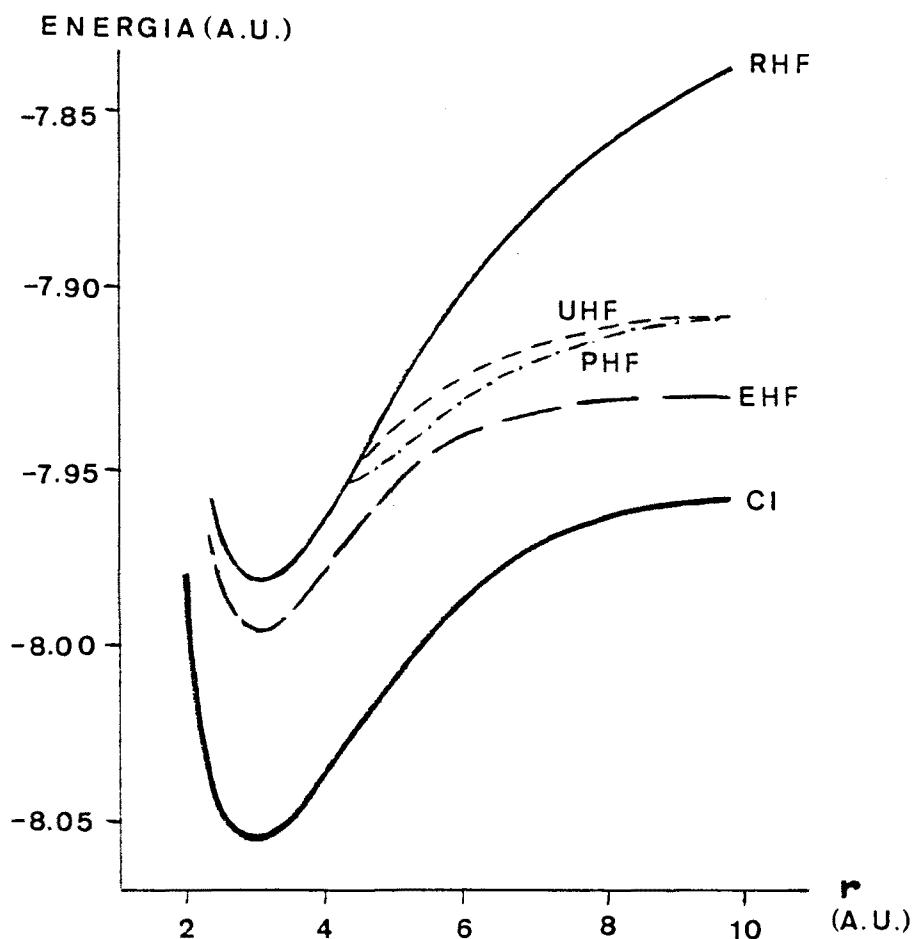
La idea fundamental, radica en la construcción de una función aproximada a partir de un sólo producto de Hartree, que sea un estado puro, es decir, contruida como la proyección de un DS sobre el subespacio deseado, para posteriormente minimizar la energía de dicha función, conforme al método variacional. De esta forma, se superan los problemas de definición de estados puros que se vieron en los métodos UHF y DODS.

La expresión de la función proyectada es /27/

$$\psi^{\text{EHF}} = \sum_p c_p(n, S) \left( \sum_k D_{pk} \right) \quad (48)$$

donde  $c_p(n, S)$  son los denominados coeficientes de Sanibel, dependientes del número de pares de electrones y la multiplicidad,  $n$  y  $S$  respectivamente. Por  $D_{pk}$  representamos los DS generados por permutación de las funciones de spin, siendo el número de los mismos  $\binom{n}{p}^2$ ,  $p$  igual al grado de la permutación.

Debido a la complejidad de la función, la aplicación del método ha quedado restringida a sistemas de pocos electrones. Un intento de superación de esta limitación, se ha llevado a cabo con la introducción de los métodos semiprojectados (HPHF) en la que en lugar de proyectar sobre una componente pura, como en el caso anterior, se quitan las componentes de mezcla de mayor importancia. Una exposición



RHF, EHF: Y. G. Smeyers y G. Delgado Barrio, Int. J. Quantum Chem., 3, 733 (1974).  
 UHF, PHF: A. W. Salotto y L. Burnelle, J. Chem. Phys., 52, 2936 (1970)  
 CI: R. E. Brown y H. Shull, Int. J. Quantum Chem., 2, 663 (1968)

FIGURA II.2.- Curvas de energía potencial calculadas para la molécula de LiH, estado fundamental, usando las mismas condiciones y el método Hartree-Fock. Cada curva se asocia a una de las variedades, indicándose la misma por las siglas. Se indica la curva calculada por interacción de configuraciones para comparación.

<u>METODO</u>	<u>ENERGIA (unidades atómicas)</u>
RHF <sup>a</sup> } UHF <sup>b</sup> } PHF <sup>b</sup> }	-7.98382
EHF <sup>a</sup>	-7.99796
HPHF <sup>a</sup>	-7.99794
CI <sup>c</sup>	-8.0561
Experim. <sup>d</sup>	-8.0705

a: Y.G. Smeyers y G. Delgado Barrio, *Int. J. Quantum Chem.*, 8, 733 (1974)

b: A. W. Salotto y L. Burnelle, *J. Chem. Phys.*, 52, 2936 (1970)

c: R. E. Brown y H. Shull, *Int. J. Quantum Chem.*, 2, 663 (1968)

d: G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, vol I, D. Van Nostrand, Princenton. N. J. (1966)

TABLA II.1.- Valor de la energía total en el mínimo de la curva de potencial del LiH.

<u>METODO</u>	<u>DISTANCIA DE EQUILIBRIO</u>
RHF } UHF } PHF }	3.027
EHF	3.028
HPHF	3.028
CI	3.046
Experim.	3.0157

Los valores han sido obtenidos para los mismos casos de las referencias al pie de la Tabla II.1.

TABLA II.2.- Valores de la distancia internuclear de equilibrio, expresada en unidades atómicas, para las distintas variedades del método Hartree- Fock en el mínimo de la curva de energía potencial.

datallada de estos métodos, puede encontrarse en el trabajo de Smeyers y Delgado Barrio /28/. Tanto en los métodos semiprojectados como en el extendido (EHF) o projectado (PHF), la función está variacionalmente optimizada.

Antes de finalizar, reseñar que existe un procedimiento de proyección para las funciones UHF o DODS que no debe de confundirse con lo descrito en este apartado, aunque a las funciones que se obtienen tras el proceso se las denomine projectadas. En este último caso, la función, aunque también sea una superposición de configuraciones, al proyectar sólo nos quedamos con la componente buscada, que, además, no está variacionalmente optimizada.

### 3.2.3.7 Comparación entre los distintos métodos Hartree-Fock.

Una idea de la diferente calidad que se obtienen en los cálculos al emplear los métodos HF descritos, se puede extraer al comparar los resultados que se citan en la bibliografía de la molécula de LiH a distintas distancias entre los dos núcleos, resultados sumarizados en la Figura II.2. Por comparación, se ha incluido en la misma, el resultado que se obtiene de hacer el mismo cálculo empleando el método CI, dado que sus resultados coinciden prácticamente con los experimentales, cuando estos últimos se conocen.

De la observación de la citada Figura, se deduce que las diferencias en el comportamiento entre los distintos métodos HF, varía con la distancia internuclear en la que se efectúa el cómputo, distinguiéndose dos grandes zonas en dicho comportamiento:

- a) Zona del mínimo: Se aprecian amplias discordancias entre los valores de la distancia internuclear a los que aparece el mínimo en cada caso, lo mismo que en el valor de la energía asociado a cada uno de dichos

puntos, tal como queda establecido en la Tabla II.1 para la energía y en la Tabla II.2 para la distancia.

- b) Zona de disociación: La energía en la zona de disociación, entendiendo por tal a la zona de la curva de Morse en la cual los átomos que integran la molécula se hallan tan lejos que se dice que la molécula ha disociado, es distinta según el método empleado. Salvo en el método RHF, la magnitud de la diferencia entre el valor calculado con cada método y el cómputo CI, es del orden de la vista en las proximidades del mínimo. En el caso RHF, esto no ocurre, justificándose el hecho por la presencia de productos de disociación anómalos. Con dicha excepción, las energías de enlace calculadas dentro del método HF serán bastante correctas en comparación con las CI o las experimentales, por un fenómeno de compensación de errores.

Como consecuencia de lo expuesto, según la zona que pretendamos estudiar, debemos de seleccionar un método u otro para el cálculo.

#### 3.2.4 El estudio de los sistemas con capas abiertas en el método Hartree-Fock.

En este apartado, se plantea el estudio de los llamados estados excitados dentro del método HF, parte de cuyos aspectos más generales ya se plantearon superficialmente. Dentro de dicho método, el problema de los estados excitados, generalmente con capas abiertas, presenta unos problemas específicos para el tratamiento de las mismas, a saber /29/:

- a) La energía total del sistema, en el caso de configuraciones electrónicas degeneradas con respecto a la mis-

ma, no se puede identificar con el valor esperado de un único DS.

- b) Si la energía total puede ser escrita de una forma adecuada, las ecuaciones HF derivadas a partir de ella no son únicas y contienen multiplicadores de Lagrange no-diagonales que no pueden ser eliminados simultáneamente.
- c) Muchos de los estados con capas abiertas, son estados excitados y, por lo tanto, se nos plantea el problema de la ortogonalidad que ya citamos al hablar del método variacional.
- d) En algunos casos, la función calculada no es un estado puro de spin o ha perdido parte de la simetría global del hamiltoniano de la molécula.

Los diferentes métodos que se han propuesto para tratar con sistemas de este tipo, vienen a resolver global o parcialmente los problemas enumerados. La finalidad de todos ellos, es, en todo caso, obtener una función que cumpla el pertenecer a una representación irreducible del grupo puntual de la molécula, y que sea, al mismo tiempo, función propia de los operadores  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ . En los sucesivos apartados, se describirán los diferentes formalismos propuestos dentro del método HF. Una clasificación de los mismos por la forma del determinante de Slater que emplean para describir el estado electrónico, es posible en base a los determinantes que aparecen en los métodos HF. De acuerdo con esto, los formalismos se dividen en tre categorías:

a) Formalismos RHF:

- De los operadores de acoplamiento /30/
- De Lefebvre /31/
- De las restricciones de equivalencia /32/

- De los residuos /33/

b) Formalismos UHF:

- Los métodos UHF y DODS sin modificaciones

c) Formalismo "half electron" /34/

De todos estos, los formalismos UHF ya se han descrito, y su aplicación al caso presente es inmediato, por lo que no haremos más comentarios sobre los mismos. En los demás tipos, se hace un resumen de los más importantes.

### 3.2.4.1 Condiciones variacionales y Teorema de Brillouin Generalizado.

El desarrollo de las condiciones variacionales correctas dentro del formalismo elegido, es una de las partes importantes a tratar en el estudio de las capas abiertas, y es una de las causas fundamentales de error de muchos de los desarrollos inicialmente propuestos. Vamos a dedicar, por este motivo, este apartado al establecimiento de las mismas.

Según vimos en el apartado 3.2.1 de este capítulo, las ecuaciones HF establecen las condiciones que han de cumplir los orbitales desde el punto de vista variacional para estar optimizados. Usando el formalismo de los bras y los kets, podemos escribir de nuevo dichas ecuaciones como

$$\hat{F}_i |i\rangle = \sum_j |j\rangle \epsilon_{ji} \quad (49.a)$$

$$\langle i | \hat{F}_i = \sum_j \langle j | \epsilon_{ij} \quad (49.b)$$

siendo factible establecer de las mismas, la hermiticidad de los multiplicadores de Lagrange que aparecen en ellas.

Para los sistemas con capas cerradas y en algunos

casos de los reportados en la bibliografía sobre capas abiertas /35/, ambas ecuaciones se han tomado erróneamente como equivalentes y, por esta razón, sólo se ha impuesto el cumplimiento de una de ellas, dando por supuesto que automáticamente se satisfacía la otra. Sin embargo, como establecieron Hirao y Nakatsuji /36/, esto no es correcto dentro del contexto de las capas abiertas, ya que ambas han de cumplirse simultáneamente y el cumplimiento de una no implica el automático de la otra. El fundamento de este hecho, está relacionado con el Teorema de Brillouin Generalizado. La demostración se hace según las pautas del trabajo de Hirao y Nakatsuji.

De acuerdo con el Teorema de Brillouin Generalizado, dada una función expresada como CL de DS, los elementos de la forma

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0(i-j) \rangle \quad (50)$$

son iguales a cero, siendo  $\Psi_0$  la función que describe el estado fundamental del sistema y  $\Psi_0(i-j)$  la que describe una de las monoexcitaciones del estado anterior. En términos de operadores de Fock de los orbitales, la ecuación (50) se puede escribir como

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0(i-j) \rangle = 2 \langle a | \hat{F}_i | i \rangle = 0 \quad (51.a)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0(i-j) \rangle = 2 \langle j | \hat{F}_i - \hat{F}_j | i \rangle = 0 \quad (51.b)$$

donde ahora distinguimos entre las monoexcitaciones  $\Psi_0(i-a)$  entre el orbital  $i$ , ocupado, y el orbital  $a$ , vacante, y  $\Psi_0(i-j)$  que se efectúa entre los orbitales ocupados  $i$  y  $j$ . Dado que las ecuaciones (49) pueden expresarse de la siguiente manera

$$\hat{F}_i |i\rangle = \sum_j |j\rangle \epsilon_{ji} \quad (52.a)$$

$$\langle j | \hat{F}_i - \hat{F}_j | i \rangle = 0 \quad (52.b)$$

es fácil comprobar la equivalencia entre dichas expresiones y las de la ecuación (51), lo que establece la relación entre el Teorema de Brillouin y las condiciones variacionales. De acuerdo con ello, la expresión (51.a) define la ecuación variacional entre los orbitales ocupados y los virtuales, y la otra la establece entre los ocupados de distintas capas.

Como comentario final, puede observarse que si sólo existe una capa cerrada, la condición (51.b) se cumple automáticamente, con lo cual, y por la misma razón, las dos ecuaciones (49) son equivalentes. El motivo final de este hecho, hay que buscarlo en el cumplimiento automático de la ortogonalidad entre los orbitales para capas cerradas, cosa que como vimos no se cumplía en las capas abiertas.

#### 3.2.4.2 El formalismo de los operadores de acoplamiento.

Sugerido inicialmente por Roothaan /30/ para tratar sistemas con una capa abierta, sus características quedan resumidas en estos puntos:

- a) Supone que el estado de un sistema puede describirse como suma, en general, de DS cada uno de los cuales contiene una capa cerrada y varias abiertas. Por hipótesis, los orbitales que integran dichos determinantes, son ortonormales.

Establecido ésto, el siguiente paso es buscar una expresión de la energía de validez para todos los estados que se pretenden estudiar, lo que determina el ámbito de aplicación de las ecuaciones obtenidas.

ESTADO	PARAMETROS QUE DEFINEN AL MISMO									
$\uparrow$ dolete	k	$n_k = 1$	$a_{ij}$	C	k	$b_{ij}$	C	k		
			C	2	1	C	1	1/2		
			k	2	1	k	1/2	0		
$\uparrow$ singlete	l	$n_l = 1$	$a_{ij}$	C	k	1	$b_{ij}$	C	k	1
	k	$n_k = 1$	C	2	1	1	C	1	1/2	1/2
			k	1	0	1/2	k	1/2	0	-1/2
			1	1	1/2	0	1	1/2	-1/2	0
$\uparrow$ triplete	l	$n_l = 1$	$a_{ij}$	C	0(k,1)	$b_{ij}$	C	0(k,1)		
	k	$n_k = 1$	C	2	1	C	1	1/2		
			0	1	1/2	0	1/2	1/2		
$\uparrow$ cuadru- plete	k	$n_k = 1$	0(k,1,m)							
	l	$n_l = 1$	mismos parámetros que para el triple-							
	m	$n_m = 1$	te.							
$\uparrow$ dolete	k	$n_0 = 1/2$	$a_{ij}$	C	0	$b_{ij}$	C	0		
		0(k,1)	C	2	1/2	C	1	1/4		
			0	1/2	0	0	1/4	0		
$\uparrow$ k $\uparrow$ l	dos casos: singlete y triplete.									
los parámetros para cada uno, son los mismos										
referidos arriba para el singlete y triplete.										

.../...

$\uparrow \downarrow$	$k$	$\uparrow$	$l$	$n_0 = 3/2$	$a_{ij}$			$b_{ij}$		
					$c$	$0$		$c$	$0$	
doblete				$0(k,1)$	$c$	$2$	$3/2$	$c$	$1$	$3/4$
					$0$	$3/2$	$1$	$0$	$3/4$	$1/2$

TABLA II.3 .- Valores de los parámetros que nos definen los estados más importantes en los que existen capas abiertas.

En general, dichas expresiones son de tal forma que restringen la función al caso de sistemas que pueden describirse por un único determinante. En estos casos, la expresión más general de la energía es la que se indica en la ecuación siguiente

$$E = \sum_i n_i h_{ii} + \sum_{i,j} (a_{ij} J_{ij} - b_{ij} K_{ij}) \quad (53)$$

donde los parámetros  $n_i$ ,  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  definen el estado electrónico estudiado unívocamente /38/. Valores de dichos parámetros para los casos más frecuentemente estudiados se dan en la Tabla II.3. Comentemos aquí, que por usar sólo un determinante, la expresión de la energía únicamente es exacta para estados no degenerados, que son los únicos que se pueden describir exactamente con un sólo determinante. Cuando hay degeneración, se recurre a aproximar la energía de todos los estados degenerados, de forma que el problema puede atacarse dentro del caso monodeterminantal. Promediando la energía de cada estado degenerado, se supera el problema. El conocimiento de la energía de cada uno es imposible usando un sólo determinante.

- b) Aplicando el método de variaciones a la expresión de la energía dada en la ecuación (53), se llegan a las ecuaciones HF, una para los orbitales de la capa cerrada y otra para cada capa abierta. En cada una de ellas, es imposible diagonalizar la matriz de multiplicadores de Lagrange que aparecen por medio de transformaciones unitarias, concretamente, aquellos multiplicadores que aseguran la ortogonalidad entre los orbitales de distinta capa no se pueden diagonalizar.

Una forma de superar dicho problema, es la sugerida por Roothaan, de introducir los términos antes ci-

tados dentro de la expresión del operador de Fock, dando lugar a la aparición de unos nuevos operadores dentro del anterior, denominados operadores de acoplamiento. Posteriormente, sin embargo, dicho nombre se asignó al operador  $\hat{R}_i$  que cumple

$$\hat{R}_i |i\rangle = \epsilon_{ii} |i\rangle \quad (54)$$

ecuación que nos permite calcular el HFO  $i$ -ésimo y su energía asociada. El procedimiento es fácilmente ampliable a todos los orbitales ocupados, sin embargo, presenta la dificultad de que los orbitales que se obtienen no tienen por qué ser ortogonales, con lo cual se hace necesario asegurar dicha propiedad introduciendo en cada ciclo un procedimiento de ortogonalización.

- c) La superación del inconveniente reseñado anteriormente, se basa en la descomposición espectral de los operadores, propiedad que aplicada al caso presente, se traduce en que el operador de acoplamiento total es igual a la suma de los operadores de acoplamiento de cada uno de los orbitales /39/. Esto, nos permite tener una sola ecuación para resolver, de la que se obtienen todos los valores y vectores propios, cumpliendo estos últimos la ortogonalidad de una forma inmediata.

Sobre estas ideas centrales, modificadas convenientemente para dar cabida a los casos más generales que el original previsto por Roothaan, se desarrolló todo el moderno formalismo de los operadores de acoplamiento, en términos de operadores de proyección /40/.

### 3.2.4.2.1 Forma del operador de acoplamiento total.

El punto de partida para el cálculo del operador de acoplamiento, lo constituyen las ecuaciones (52), las cuales, junto con la ecuación

$$\hat{R} |i\rangle = (\sum_i \hat{R}_i) |i\rangle = \epsilon_{ii} |i\rangle \quad (55)$$

han de cumplir todos y cada uno de los orbitales del sistema. Sumando las dos ecuaciones (52), llegamos a una nueva expresión que unifica las dos anteriores, y que se puede expresar, tras una ligera modificación como

$$\hat{F}_i |i\rangle = \sum_j |j\rangle \langle j | \hat{F}_i |i\rangle - \sum_j \lambda_{ji} \langle j | \hat{F}_i - \hat{F}_j |i\rangle |i\rangle \quad (56)$$

donde  $\lambda_{ji}$  son números reales arbitrarios distintos de cero, que satisfacen la condición  $\lambda_{ji} \neq \lambda_{ij}$ .

Si a la ecuación (56) le sumamos a cada miembro la expresión

$$|i\rangle \langle i | \hat{F}_i |i\rangle = \epsilon_{ii} |i\rangle \quad (57)$$

llegamos a una nueva ecuación que, tras la introducción de los operadores de proyección de cada orbital,  $\hat{P}_i$ , definidos como

$$\hat{P}_i = |i\rangle \langle i| \quad (58)$$

puede escribirse en la forma

$$\{ (\hat{F}_i - \sum_j \hat{P}_j (\lambda_{ji} \hat{F}_j + (1 - \lambda_{ji}) \hat{F}_i) + \hat{P}_i \hat{F}_i) \hat{P}_i \} |i\rangle = |i\rangle \langle i | \hat{F}_i |i\rangle \quad (59)$$

completamente equivalente a la ecuación (55). Sin embargo, el operador que aparece entre corchetes en la ecuación (59), no es hermitico, lo cual es contrario a las propiedades que debe poseer el operador de acoplamiento.

Para solventar el problema de la falta de hermiticidad, se recurre a simetrizar el anterior operador /41/,

tras lo cual, la forma de la ecuación (59) es la indicada seguidamente

$$\hat{R}_i |i\rangle = \{ \hat{F}_i \hat{P}_i + \hat{P}_i \hat{F}_i + \hat{P}_i \hat{F}_i \hat{P}_i - \sum_j \hat{P}_j (\lambda_{ji} \hat{F}_j + (1-\lambda_{ji}) \hat{F}_i) \hat{P}_i - \sum_j \hat{P}_i (\lambda_{ji} \hat{F}_j + (1-\lambda_{ji}) \hat{F}_i) \hat{P}_j \} |i\rangle = |i\rangle \langle i| \hat{F}_i |i\rangle \quad (60)$$

con lo que ya se tiene una posible forma para el operador de acoplamiento del orbital  $i$ -ésimo,  $\hat{R}_i$ . Sumando para todos los orbitales, se llega a la expresión buscada del operador de acoplamiento total,  $\hat{R}$

$$\hat{R} = \hat{R}_i = \sum_i \{ (1 - \sum_j \hat{P}_j) \hat{F}_i \hat{P}_i + \hat{P}_i \hat{F}_i (1 - \sum_j \hat{P}_j) + \hat{P}_i \hat{F}_i \hat{P}_i \} + \sum_{i, j \neq i} (\lambda_{ji} - \lambda_{ij}) \hat{P}_j (\hat{F}_i - \hat{F}_j) \hat{P}_i \quad (61)$$

Los cálculos realizados con este operador de acoplamiento, presentan problemas en la diagonalización debido a la degeneración en el espectro de los orbitales virtuales, cuyo valor es igual a cero /42/. Esto se supera introduciendo un proyector de la parte virtual dentro de  $\hat{R}$ , lo que transforma la expresión del operador de acoplamiento total en

$$\hat{R} = \hat{P}_i (\hat{P}_i + \hat{P}_v) \hat{F}_i (\hat{P}_i + \hat{P}_v) + \sum_{i, j \neq i} (\lambda_{ji} - \lambda_{ij}) \hat{P}_j (\hat{F}_i - \hat{F}_j) \hat{P}_i \quad (62)$$

siendo  $\hat{P}_v$  es proyector sobre el conjunto de los orbitales virtuales, definido como

$$\hat{P}_v = (1 - \sum_j \hat{P}_j) \quad , \quad j = \text{orbitales ocupados} \quad (63.a)$$

La introducción del operador  $\hat{P}_C$  para simbolizar el operador de proyección sobre los orbitales doblemente ocupados, de forma

$$\hat{P}_C = \sum_k \hat{P}_k \quad , \quad k = \text{orbitales doblemente ocupados} \quad (63.b)$$

nos permite redefinir el operador de acoplamiento total como

$$\begin{aligned}
\hat{R} = & (\hat{P}_C + \hat{P}_V) \hat{F}_C (\hat{P}_C + \hat{P}_V) + \sum_m (\hat{P}_m + \hat{P}_V) \hat{F}_m (\hat{P}_m + \hat{P}_V) + \\
& + \lambda \left\{ \sum_m (\hat{P}_m (\hat{F}_C - \hat{F}_m) \hat{P}_C + \hat{P}_C (\hat{F}_C - \hat{F}_m) \hat{P}_m) + \right. \\
& \left. + \sum_{\substack{m \\ n > m}} (\hat{P}_n (\hat{F}_m - \hat{F}_n) \hat{P}_m + \hat{P}_m (\hat{F}_m - \hat{F}_n) \hat{P}_n) \right\}
\end{aligned} \tag{64}$$

donde el primer término es el debido a la ecuación (52.a) y, por este motivo, recibe el nombre de componente asociada al gradiente nulo del operador de acoplamiento total. El resto, integra la denominada componente de hermiticidad del citado operador, por estar asociada con la ecuación (52.b), encargada de asegurar la hermiticidad de los multiplicadores de Lagrange. Definiendo los operadores de Fock de la capa cerrada ( $\hat{F}_C$ ) y de la capa abierta  $m$  ( $\hat{F}_m$ ) como

$$\hat{F}_C = \hat{h} + (2 \sum_k \hat{J}_k - \hat{K}_k) + 0.5 \sum_m n_m (2 \hat{J}_m - \hat{K}_m) \tag{65}$$

y

$$\hat{F}_m = 0.5 n_m \left\{ \hat{h} + \sum_k (2 \hat{J}_k - \hat{K}_k) + \sum_n (2 a_{mn} \hat{J}_n - b_{mn} \hat{K}_n) \right\} \tag{66}$$

respectivamente, el operador queda completamente establecido, habiéndose usado los índices  $m$  y  $n$  para orbitales de las capas abiertas,  $k$  para los doblemente ocupados, y  $j$  o  $i$  para ambos tipos.

### 3.2.4.2.2 Comentarios sobre el formalismo.

Una serie de precisiones sobre la forma del operador de acoplamiento, son interesantes en este momento de la exposición.

En primer lugar, tal como señaló Huzinaga /42/, el operador de acoplamiento presenta dos fuentes de arbitrariedad en su definición, a saber, el uso artificial de los operadores de proyección, y los parámetros que aparecen en su expresión. Algunos intentos se han hecho recientemente

en el primero de los temas para superar este inconveniente, aunque no los discutiremos aquí. Con respecto al valor de los parámetros, la elección de los mismos es de vital importancia para la convergencia de los cálculos /43/. En este campo, Carbó y col. sugieren un valor inicial de 1.0 que puede irse disminuyendo en potencias de diez si no aparece la convergencia. En todo caso, si partimos de unos vectores propios cuyo valor sea muy próximo al verdadero, el término de hermiticidad es prácticamente nulo, con lo que desaparece el problema de la convergencia. La inclusión del mismo en el cálculo, es importante en orden a prevenir la obtención de falsos mínimos.

Por último, es interesante observar que cuando se intentan calcular por este formalismo estados excitados de la misma simetría y multiplicidad que el estado fundamental, se llega sistemáticamente al estado triplete aunque el estado buscado sea singlete. Esto es lo que se conoce en la bibliografía como "la catástrofe triplete" /44/, cuyas causas son sobradamente conocidas /44/. Se han arbitrado métodos para superar dicha catástrofe, como es la técnica de deflación /44/, pero la solución general se encuentra dentro de los métodos multiconfiguracionales.

#### 3.2.4.3 El formalismo de las restricciones de equivalencia y simetría.

Este formalismo, es una extensión inmediata, para el caso de sistemas con capas abiertas, de las ecuaciones HF para capas cerradas. En esencia, a nivel práctico, el formalismo toma una de las ecuaciones DODS e impone la doble ocupación de parte de los orbitales. En estas condiciones, es posible eliminar los multiplicadores de Lagrange no diagonales por medio de una transformación uni-

taria, llegandose a una expresión para la pseudoecuación de valores-vectores propios que se obtiene de la forma siguiente

$$(\hat{h} + \sum_j \hat{J}_j - \sum_{j \text{ par}} \hat{K}_j) |i\rangle = \epsilon_{ii} |i\rangle \quad (67)$$

de validez general para todos los orbitales.

El mayor inconveniente de este formalismo, reside en la forma del operador hamiltoniano efectivo, ya que el mismo no reproduce el potencial correctamente, motivo éste que da lugar a que nunca se obtengan mínimos absolutos en la solución de los sistemas.

#### 3.2.4.4 El formalismo "half electron".

Dentro del método RHF, el cálculo del estado fundamental singlete del sistema electrónico, es muy rápido y sencillo. La utilización directa del mismo para el caso de las capas abiertas, si ello fuere posible, sería bastante interesante. Basándose en ello, Dewar y col. /34/, calcularon la energía de un sistema con capas abiertas, usando el método RHF y el concepto de semielectrón ("half electron" en inglés). El principio del formalismo, consiste en suponer que todos los orbitales ocupados por un sólo electrón, se ocupan por dos semielectrones, con lo cual obtenemos un sistema de capas cerradas. Se procede entonces a su resolución RHF para calcular la energía total RHF. El valor de la energía así calculado, se corrige para compensar el exceso en el valor de la misma debido a la no existencia real de tales capas cerradas, de ahí considerarse los electrones que las ocupan como semielectrones, según unas fórmulas características de cada estado. De esta manera, se llega al valor final de la energía.

El inconveniente fundamental de este formalismo, está en el hecho de que los orbitales calculados no son variacionalmente correctos, si bien, los valores de la energía

son, desde cualquier punto de vista, exactos.

### 3.3 La aproximación LCAO.

Tal como hemos enunciado los diferentes métodos HF, el problema del cálculo de una función aproximada que describa el estado electrónico de un sistema, ha quedado reducido a la resolución de una serie de ecuaciones monoeléctricas que permiten conocer las funciones orbitales a partir de la cual construiremos la función total como producto antisimétrico.

El problema, una vez establecido lo anterior, suege en que sólo es posible llegar a soluciones numéricas que expresen en cada punto el conocimiento que se posee del sistema, lo que constituye una seria limitación de orden práctico.

La forma de superar tal inconveniente, consiste en expresar cada orbital como CL de AO ya conocidos, aproximación que se conoce como LCAO de las siglas en inglés de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos, sugerida independientemente por Roothaan /45/ y Hall /46/, aunque, de una forma muy limitada, ya había sido utilizada antes en algunos cálculos.

Desde un punto de vista matemático, la validez de la aproximación descansa sobre el Teorema de Expansión. Si la combinación lineal se realiza sobre un conjunto completo de funciones, la representación LCAO de un orbital cualquiera, es exacta. En la práctica, ello implicaría usar una base de funciones infinita, lo que es imposible, por lo cual nunca estaremos en las condiciones anteriores. Sin embargo, por la elección cuidadosa del número y tipo de las funciones que integran la base, es posible

aproximarnos dentro de un cierto grado a la solución exacta o numérica. Dentro del método HF, a la solución exacta se la conoce como el límite Hartree-Fock.

### 3.3.1 Expresión de las ecuaciones Hartree-Fock en el formalismo LCAO. Ecuaciones de Roothaan.

Al introducir la aproximación LCAO en el método HF, si se repite el proceso ya visto para la deducción de las ecuaciones HF, es posible llegar a un conjunto equivalente de ecuaciones, conocidas como las ecuaciones de Roothaan, sólo que sobre la base de los orbitales atómicos elegidos, en lugar de serlo sobre la base de los MO a calcular, en el caso de una molécula. Aceptando como expresión de los orbitales que queremos calcular la siguiente

$$\psi_i = \sum_p^m x_p c_{pi} \quad , \quad i=1, \dots, l; \quad l \leq m \quad (68)$$

se van a escribir, sin entrar en su deducción, las ecuaciones de Roothaan para los casos más significativos de los métodos HF. Como convención de subíndices, se emplearán los p, q, r y s para indicar que se trata de un orbital atómico de la base, y los i, j, k y l para indicar los orbitales a calcular como CL de los anteriores, como ya se citó antes, MO si se trata de una molécula.

#### 3.3.1.1 Las ecuaciones de Roothaan para las capas cerradas RHF.

Si se definen los siguientes elementos de matriz

$$\underline{E}_{pq} = \underline{h}_{pq} + \underline{G}_{pq} \quad ; \quad \underline{G}_{pq} = \sum_{r,s} P_{rs} (\langle pq | rs \rangle - 0.5 \langle ps | rp \rangle) \quad (69.a)$$

$$\underline{h}_{pq} = \langle p | \hat{h} | q \rangle \quad (69.b)$$

$$\langle pq | rs \rangle = \langle x_p(\mu) x_r(\nu) | r_{\mu\nu}^{-1} x_q(\mu) x_s(\nu) \rangle \quad (69.c)$$

donde por  $\underline{A}_{pq}$  se indica el elemento  $(p,q)$  de la representación matricial del operador  $\hat{A}$  sobre la base de AO, y  $\underline{R}$  es la matriz de densidad de las capas cerradas, la expresión final de la energía total es/48/

$$E = 0.5( \text{tr}(\underline{R} \cdot \underline{h}) + \text{tr}(\underline{R} \cdot \underline{F}) ) = \text{tr}(\underline{R} \cdot \underline{h}) + 0.5 \text{tr}(\underline{R} \cdot \underline{G}) \quad (70)$$

siendo  $\text{tr}(\underline{A})$  la traza de la matriz  $\underline{A}$ . Las ecuaciones de Roothaan RHF, toman la forma

$$\underline{F} \underline{C} = \underline{S} \underline{C} \underline{E} \quad (71)$$

donde  $\underline{C}$  es la matriz de coeficientes de cada orbital en la expansión LCAO,  $\underline{E}$  es la matriz diagonal de las energías propias orbitales, y  $\underline{S}$  es la matriz de solapamiento, de elementos  $\underline{S}_{pq} = \langle p|q \rangle$ .

### 3.3.1.2 Las ecuaciones de Roothaan para el método DODS.

En este caso, es conveniente definir la matriz de densidad para cada tipo de orbital a calcular como

$$\underline{R}_{pq}^{\alpha} = \sum_i^n c_{pi}^{\alpha} c_{qi}^{\alpha} \quad (72.a)$$

$$\underline{R}_{pq} = \underline{R}_{pq}^{\alpha} + \underline{R}_{pq}^{\beta} \quad (72.b)$$

con lo cual la expresión de la energía total es

$$E = E^{\alpha} + E^{\beta} \quad (73)$$

donde los valores de  $E^{\alpha}$  y  $E^{\beta}$  se pueden calcular a partir de la ecuación (70) sin más que reemplazar en la misma  $\underline{R}$  por  $\underline{R}^{\alpha}$  y  $\underline{R}^{\beta}$  respectivamente, y lo mismo pasa en la expresión de los operadores de Fock.

Por último, para cada tipo de spin, habrá una ecuación del tipo de la (71) sin más que añadir los superíndices adecuados al caso.

### 3.3.1.3 Las ecuaciones de Roothaan dentro del formalismo de los operadores de acoplamiento.

La expresión de las ecuaciones de Roothaan dentro del formalismo de los operadores de acoplamiento, es de la forma /39/

$$\underline{\underline{R}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{E}} \quad (74.a)$$

donde se han respetado las anteriores convenciones para la definición de las matrices, y la matriz  $\underline{\underline{R}}_a$  es la representación matricial del operador de acoplamiento total, de forma matemática

$$\underline{\underline{R}}_a = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{R}} \underline{\underline{S}} \quad (74.b)$$

con lo cual, es posible llegar a la siguiente expresión

$$\underline{\underline{R}} \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{E}} \quad (74.c)$$

siendo

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{R}}_g + \underline{\underline{R}}_n \quad (75)$$

una nueva expresión, en forma matricial, del operador de acoplamiento total, equivalente a la de la ecuación (64), pero sustituyendo los operadores por sus representaciones matriciales, definidas como se indica seguidamente

$$\underline{\underline{D}}_{C,pq} = 2 \sum_k c_{kp} c_{kq} \quad ,k C \quad (76.a)$$

$$\underline{\underline{D}}_{O,pq} = \sum_m n_m c_{mp} c_{mq} \quad ,m O \quad (76.b)$$

$$\underline{\underline{E}}_{C,pq} = \underline{\underline{h}}_{pq} + \sum_{r,s} \underline{\underline{D}}_{sr} (\langle pq | rs \rangle - 0.5 \langle ps | qr \rangle) \quad (76.c)$$

$$\underline{\underline{E}}_{m,pq} = 0.5 n_m (\underline{\underline{h}}_{pq} + \sum_{r,s} \underline{\underline{D}}_{C,rs} (\langle pq | rs \rangle - 0.5 \langle ps | qr \rangle)) + \quad (76.d)$$

$$+ \sum_{r,s} (\underline{\underline{A}}_{m, sr} \langle pq | rs \rangle - \underline{\underline{B}}_{m, sr} \langle ps | qr \rangle) \quad (76.e)$$

$$\underline{\underline{A}}_{m,rs} = 2 \sum_n a_{mn} c_{nr} c_{ns}; \quad \underline{\underline{B}}_{m,rs} = 2 \sum_n b_{mn} c_{nr} c_{ns} \quad (76.f)$$

$$\underline{\underline{D}}_{rs} = \underline{\underline{D}}_{C,rs} + 0.5 \underline{\underline{D}}_{O,rs} \quad (76.g)$$

siendo la expresión de la energía total

$$E = 0.5 \operatorname{tr}(\underline{P}_C \cdot (\underline{h} + \underline{F}_C)) + 0.5 \operatorname{tr}(\underline{P}_O \cdot \underline{h}) + \sum_m \operatorname{tr}(\underline{P}_m \cdot \underline{F}_m) \quad (77.a)$$

$$\underline{P}_m = \sum_p c_{pr} c_{ps} \quad (77.b)$$

siendo  $\underline{P}_m$  la matriz del proyector de la capa m-ésima, y  $\underline{D}_m$  la que denominamos matriz de densidad de la misma capa. Los valores y el significado de  $n_i$ ,  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  son los mismos indicados anteriormente. Recordar que en la Tabla II.3 figuran los valores de los casos más usuales para estos parámetros.

Para finalizar con este apartado, indicar que como caso particular de estas ecuaciones, cuando el número de capas abiertas es cero, se llega a las ecuaciones RHF para capas cerradas, como era de esperar.

### 3.3.2 La elección de la base en los cálculos LCAO.

Hasta aquí, ha sido establecida la utilidad de la aproximación LCAO en los cálculos, así como las ecuaciones que la gobiernan. Al mismo tiempo, se dijo que sólo con bases completas los valores de la energía total que se obtienen serán exactamente iguales a los calculados sin usar la aproximación. En este apartado, se trata de establecer la base a utilizar en los cálculos o unos criterios para la selección de la misma a partir de los datos bibliográficos de los que se dispone.

El problema de la selección de una base adecuada al cálculo, es, fundamentalmente, el de la optimización entre la precisión proporcionada por la misma, referida al límite HF, y el coste, en tiempo de cálculo en el ordenador, ya que a mayor precisión mayor el es mismo, dependiendo su valor numérico de  $m^4$ , siendo  $m$  el número de funciones de la base, es decir, su dimensión. En todo caso, para

una misma dimensión es posible encontrar bases de diferente calidad, entendiendo por tal a la proximidad al resultado buscado.

En los apartados que siguen, se estudiarán las cuestiones que nos definen la calidad de la base, referidas fundamentalmente al caso de las funciones gaussianas.

### 3.3.2.1 Tipos de funciones de base.

Dentro de la bibliografía sobre cálculos HF-LCAO, los tipos de base más ampliamente usados son estos dos:

a) Funciones de Slater /50,51,52/, de la forma

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \psi) = N_{nl}^{STO} r^{n^*} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \psi), n^* = n-1 \quad (79.a)$$

$$N_{nl}^{STO} = (2\xi)^{n+0.5} \cdot ((2n)!)^{-0.5} \quad (79.b)$$

donde se han utilizado coordenadas polares para su descripción y empleado los símbolos  $Y_{lm}$  para representar los armónicos esféricos normalizados, y  $N_{nl}^{STO}$  para la constante de normalización de la parte radial.

b) Funciones gaussianas /53,54/, cuya forma, en las mismas coordenadas es

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \psi) = N_1^{GTO} r^l e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \psi) \quad (80.a)$$

$$N_1^{GTO} = \{ (2^{2(1+l)+1.5} \alpha^{1+1.5}) / ((2l+1)!!) \}^{0.5} \tau^{-0.75} \quad (80.b)$$

$$(2l+1)!! = (2l+1) \cdot (2l-1) \cdot (2l-3) \cdot \dots \cdot 3 \cdot 1 \quad (80.c)$$

siendo  $N_{nl}^{GTO}$  la constante de normalización de la parte radial y manteniendo el resto de las variables su significado. Para este tipo de funciones, sin embargo, es más usual la expresión en coordenadas cartesianas, dado que entonces es muy fácil el cálculo y clasificación de las mismas.

$$\chi_{a_1 a_2 a_3}(x, y, z) = N^{GTO} x^{a_1} y^{a_2} z^{a_3} e^{-\alpha r^2} \quad (81.a)$$

$$a_1 + a_2 + a_3 = l, \text{ número cuántico azimutal} \quad (81.b)$$

En la siguiente tabla se indica una clasificación de las mismas conforme a estas últimas coordenadas, incluyendo hasta las funciones de tipo d

TIPO	$a_1$	$a_2$	$a_3$
s	0	0	0
$p_x$	1	0	0
$p_y$	0	1	0
$p_z$	0	0	1
$d_x^2$	2	0	0
$d_y^2$	0	2	0
$d_z^2$	0	0	2
$d_{xy}$	1	1	0
$d_{xz}$	1	0	1
$d_{yz}$	0	1	1

Puede demostrarse /55/ que la CL de las funciones  $d_x^2$ ,  $d_y^2$ ,  $d_z^2$  da lugar a una función de tipo s, la  $d_r^2$ , y dos funciones de tipo d, las  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{3z^2-r^2}$ .

De una forma general, para ambos tipos de funciones, la definición unívoca de la misma queda establecida tan pronto se conoce el parámetro exponencial y la distancia del punto en el que queremos conocer su valor al origen de coordenadas de la función. Dicho origen, puede, en principio, situarse en cualquier punto del espacio, aunque es más usual situarlo sobre uno cualquiera de los núcleos, concretamente sobre el núcleo empleado para optimizar el valor de los parámetros exponenciales.

El parámetro exponencial de todas y cada una de las funciones que integran la base, es algo que tendría que optimizarse para cada cálculo molecular, ya que su valor depende de la distancia internuclear. De esta manera, para la distancia internuclear de equilibrio calculada, la fun-

ción de onda aproximada calculada cumpliría el Teorema del Virial /56/, al haberse optimizado todas las variables del subespacio en el que se realiza el cómputo. El inconveniente de este proceso, estriba en lo engorroso del proceso, pues implica realizar una optimización para cada punto. En su lugar, lo interesante sería disponer de unos exponentes que fueran de utilidad para todos los puntos sin necesidad de reoptimizarlos. Esto es lo que se hace cuando se toman los exponentes de los átomos aislados, para su utilización en cálculos moleculares. Si dejamos suficiente libertad a la base como para que pueda describir la distorsión de la nube electrónica con la formación del enlace, los exponentes nos servirán para cualquier molécula con errores muy pequeños /57/.

### 3.3.2.2 Calidad de la base.

Establecer la calidad de la base frente al cálculo, es algo que es posible establecer a partir de diferentes criterios, a saber, bien por un criterio energético, bien comprobando el cumplimiento del Teorema del Virial, o bien por el cómputo del gradiente al finalizar la optimización de la base /57/. En general, el que se emplea es el primero, es decir, se estudia con cual de las bases que se comparan la energía total es menor en el punto deseado.

Una forma de identificar la calidad de una base, a igualdad en la optimización de los otros factores, es a partir del número de funciones que la componen. Conforme a dicho criterio, las bases se clasifican en:

- a) Bases mínimas o "single zeta" (SZ).- Corresponden al tipo de energía que se obtiene cuando se usa un orbital de Slater (STO) por cada orbital atómico ocupado que existe en el átomo. Con ella, sólo se llega a resultados cualitativos.
- b) Bases "double zeta" (DZ).- Se usan dos STO en lugar

de uno, para el caso antes descrito. El error con este tipo de bases, está dentro de 1 Kcal/mol, con respecto al valor experimental, lo cual entra dentro de lo aceptado en las medidas de tipo químico.

- c) Bases extendidas.- Son bases de calidad superior a las de tipo DZ que se obtienen aumentando el número de STO por orbital atómico ocupado.

Este criterio, sirve para clasificar las funciones del tipo STO, pero no así las GTO. Se comprueba mediante cálculos efectuados en la bibliografía, que la relación entre el número de GTO (gaussianas) y de STO necesarias para obtener la misma calidad, es de 3:1 para los átomos de la primera fila de la Tabla Periódica.

A partir de esta relación, y dado que el tiempo de cálculo depende de  $m^4$ , se puede pensar que la base más usada es la de STO. Sin embargo, ésto no es así. A pesar del mayor número de integrales a calcular, el tiempo de cálculo usando GTO es mucho más pequeño, a igualdad de calidad, que el empleado con STO, lo cual se debe exclusivamente a las propiedades de las GTO. Por este motivo, la base empleada en todos los cálculos "ab initio" es del tipo GTO en prácticamente todos los programas de cálculo de utilización general.

### 3.3.2.3 Las bases gaussianas.

Dentro de la bibliografía, existen numerosos ejemplos de bases gaussianas utilizables en un cálculo LCAO /58/. La elección de una cualquiera de ellas, se basa en criterios de tamaño, esquema de contracción y uso o no de funciones de polarización. Dado que estos son los criterios que nos indican la base adecuada para nuestros casos, procederemos a una breve descripción de los mismos.

### 3.3.2.3.1 Tamaño de la base.

La descripción del tamaño de la base de GTO, se realiza conforme a la siguiente convención

$$(P,Q,R/ X,Y,Z)$$

donde las tres primeras letras indican el número de funciones s, p, d del átomo central de la molécula, mientras las otras tres homónimas, se refieren a cada uno de los átomos de hidrógeno o helio, en el mismo orden. La extrapolación a casos más complicados es inmediata.

Utilizando la convención anterior, y basandose en cálculos existentes en la bibliografía, es posible establecer la siguiente correspondencia

<u>CALIDAD</u>	<u>BASE DE GTO</u>
SZ	(6,3/3)
DZ	(9,5/5)
TRIPLE ZETA	(11,6/6) ó (12,7/7)

Se considera que con una base GTO de (13,8/8) se alcanza el límite isotrópico, denominandose así a la energía que se obtiene al extender la base infinitamente usando sólo determinado tipo de funciones de base. El cálculo del citado límite, se ha realizado en numerosos trabajos /59, 60/, no debiendose confundir dicho concepto con el de límite HF, ya que este último se obtiene al incluir de todos los tipos de funciones de base un número suficientemente amplio.

Relacionadas con la cuestión del tamaño, hay otras dos importantes, a saber, la completitud y el balanceo de la base. La cuestión de la completitud, tiene importancia cuando usamos bases de buena calidad, pues puede darse el caso de que algunas funciones de la anterior sean CL de las otras, denominandose sobrecompletas a este tipo de bases. Se puede comprobar si existe sobrecompletitud en

una base sin más que calcular los valores propios de la matriz de solapamiento. Cuando se produce dicho fenómeno, algunos de los valores propios de la anterior matriz son negativos.

La otra cuestión, es el problema del balance de las bases, indicándose por este término el hecho de que para las moléculas todos los átomos han de tener bases de la misma calidad. En caso contrario, se producen problemas con la distribución electrónica, que dan lugar a polarizaciones artificiales de carga. Como criterio general, han de tomarse bases del tipo  $(P, Q/P)$  ó  $(P, Q/(P 1))$  donde la relación entre P y Q sea del tipo 3:1, 4:2 ó 5:3, para que las bases sean balanceadas /61/.

### 3.3.2.3.2 Esquema de contracción.

A medida que aumentamos la base, además de aumentar notoriamente el tiempo de cálculo, aparecen problemas de convergencia en el proceso iterativo. Una forma de evitar ambos efectos, fundamentalmente el último, consiste en la contracción de los  $m$  orbitales de la base a  $m_c$  orbitales contraídos, expresados estos últimos como CL a coeficientes fijos de un número predeterminado de las funciones de la base primitiva /62/. La nueva base contraída, se representa según el mismo convenio que las bases sin contraer, pero sustituyendo los paréntesis por corchetes, como forma de diferenciarlas. Las funciones que se han utilizado en la CL de las primitivas se indica tal como queda expuesto en el siguiente ejemplo, donde queda representada la forma de contracción de una base  $(10,3)$  a una  $[4,2]$ , según un esquema  $(4,3,2;2,1)$ , donde se indica que las cuatro primeras primitivas integran la primera contraída, y así sucesivamente.

Desde el punto de vista de la calidad, al contraer se pierde parte de la flexibilidad de la base y, por consiguiente, parte de la calidad de la misma. Esto, puede verse en la siguiente tabla, en donde se ha representado el valor de la energía total que se obtiene en un cálculo LCAO de la molécula de  $N_2$  con diferentes bases /63/.

<u>BASE</u>	<u>ENERGIA (a.u.)</u>	<u>% ENERGIA OBTENIDA</u>
(9s,5p)	-108.8921	100.0
[5s,3p]	-108.8890	98.1
[4s,3p]	-108.9977	97.2
[4s,2p]	-108.8782	91.3
[3s,2p]	-108.8153	52.0

A la vista de los resultados, se aprecia que existe una pérdida de calidad, que, sin embargo, es mínima en comparación con las mejoras que su utilización reporta.

La calidad de las bases contraídas, se define según los mismos criterios que seguimos para los STO, ya que puede verse que los resultados numéricos a los que llegan, a igualdad de número, son prácticamente los mismos. De esta forma, una base contraída del tipo [2s,1p] es una base SZ, y una [4s,2p] es una DZ.

Dos son los esquemas de contracción utilizados:

- a) Esquema segmentado: Cada función primitiva sólo aparece en la contracción de una función contraída.
- b) Esquema general: Se levanta la restricción del esquema segmentado.

De estos dos esquemas, el general es el más perfecto /63/ y, por lo tanto, es el que debería emplearse. A la hora de la programación, sin embargo, es más difícil el segmentado y, por eso, ha sido más comunmente empleado hasta la aparición del programa BIGGMOLI /64/ recientemente.

Para finalizar con los esquemas, indiquemos que en ambos casos, el empleo de contracciones en las que las primitivas más externas no se contraen, son más eficientes a la hora del cálculo /65/. Bases de este tipo, son las N-31G aunque no las STO-3G /66, 67/, donde, además, se ha impuesto que los exponentes de las funciones de Slater 2s y 2p que pretenden representarse como CL de GTO usando el esquema segmentado, sean los mismos. La calidad de estas dos últimas bases, es DZ y SZ respectivamente.

### 3.3.2.3.3 Funciones de polarización.

Para los cálculos con moléculas en los que se busca una precisión admisible en la química experimental, es necesario añadir lo que se denominan funciones de polarización GTO, entendiendo por tal las GTO p para el átomo de hidrógeno, y las GTO d para los átomos del primer periodo de la Tabla. El motivo de ésto, se basa en la forma difusa de estos orbitales, lo que permite la descripción de grandes variaciones de la nube electrónica en la formación del enlace. Los exponentes de estas funciones, sólo se pueden determinar a partir de cálculos moleculares. De todas formas, se ha probado que la energía total depende poco del valor de los citados exponentes /61/.

En algunos casos, en lugar de funciones de polarización sobre los núcleos, se han empleado orbitales GTO de tipo s entre los núcleos y en la dirección de los otros átomos, en lo que se denominan funciones de enlace /68, 69/. Estas funciones, pueden dar lugar a energías totales del orden del 90% de las alcanzadas empleando funciones de polarización, y presentan la ventaja de su fácil cálculo.

#### 3.3.2.3.4 Consideraciones que han de tenerse en cuenta en el uso de bases gaussianas.

Los exponentes atómicos de los orbitales que empleamos en las bases, están optimizados para el estado fundamental de los átomos. A pesar de ello, las bases siguen siendo válidas sin modificación, para cierto número de estados excitados cercanos al fundamental. Las energías de disociación para tales estados, presentan errores de cálculo muy bajos, cuando se comparan con los valores experimentales.

Para el caso de los iones negativos de las moléculas, se deben introducir funciones de polarización para corregir el comportamiento anómalo en los cálculos, que nos dan errores del orden de 0.2 a 0.6 eV en el cálculo de la energía total para las moléculas. Tablas de dichas funciones, se encuentran en el trabajo de Dunning y Hay /58/.

Para el caso de los iones positivos, no hay ningún problema en su descripción. Sin embargo, esto no es cierto cuando intentamos estudiar estados Rydberg de átomos neutros.

#### 3.4 Los métodos semiempíricos.

Al plantear las condiciones que se desean imponer a todo método de cálculo, comunmente se aceptan, al menos, las siguientes /70/:

- a) Los resultados de la energía total, deben de tener suficiente precisión (error del orden de 1 Kcal/mol).
- b) Dichos resultados, deben ajustarse a los hechos experimentales existentes.
- c) Si se desea que el cálculo tenga un sentido de predicción teórica, la obtención del mismo ha de ser sin suponer restricciones en los mismos (fijar la geometría,

por ejemplo) que nos determinen el resultado.

- d) El coste de obtención de los resultados, ha de ser razonable.

Las dos primeras condiciones, se satisfacen con los métodos HF siempre que se usen bases de calidad DZ más orbitales de polarización, y nos encontremos en las proximidades del mínimo. Sin embargo, en este caso, el coste de los resultados será impresionante a no ser de que impongamos simplificaciones en el mismo. Además, cuando se intentan estudiar puntos alejados del mínimo, caso de las barreras de rotación, pueden aparecer errores del orden de 100 Kcal/mol. En este caso, se puede mejorar la descripción mediante la introducción de la correlación electrónica /71/, pero entonces los cálculos son prohibitivos para moléculas un poco grandes.

Frente a los esquemas "ab initio" hasta aquí descritos, pueden emplearse los métodos semiempíricos de cálculo, dentro de los cuales se intentan superar las dificultades descritas en el párrafo anterior. Para ello, se recurre a disminuir drásticamente el número de integrales a calcular, y, por otra parte, a realizar el cálculo de las restantes, en algunos casos, paramétricamente. Por un ajuste adecuado de los parámetros, se intenta reproducir un conjunto de resultados que, por sus características, permitan la clasificación de los métodos semiempíricos dentro de los que cumplen las condiciones a,b,c y d antes estipuladas. Para ello, Pople y col. /72/, establecieron tres propiedades que debían satisfacer todos ellos:

- a) Los parámetros empleados, han de estar lo suficientemente bien ajustados para que sean válidos para un amplio conjunto de moléculas.
- b) Las aproximaciones introducidas, no han de ser tan severas que eliminen cualquiera de las fuerzas físicas que determinan la estructura.

c) Por tratarse de métodos que se encuentran dentro de la forma LCAO de las ecuaciones HF, han de cumplirse las restricciones a las que están sometidas dichas ecuaciones. Por este motivo, la función de onda aproximada y la energía total, han de ser invariantes con respecto a una transformación unitaria entre los MO ocupados, o la base de AO que usamos para describir a los MO. Esta propiedad, se conoce como la retención de la invarianza, en este contexto.

En estas condiciones, sólo son posibles dos tipos de métodos semiempíricos: los métodos CNDO-INDO y los NDDO. Ambos se fundan en el cumplimiento total o parcial de la aproximación ZDO ("Zero Differential Overlap") por parte de las integrales.

### 3.4.1 La aproximación ZDO.

La aproximación del recubrimiento diferencial nulo (ZDO), consiste en suponer que las integrales bielectrónicas, representadas aquí por sus índices (ij kl), cumplen

$$(ij/kl) = \langle \chi_i(1) \chi_j(1) r_{12}^{-1} \chi_k(2) \chi_l(2) \rangle = \delta_{ij} \cdot \delta_{kl} \cdot (ii kk) \quad (32)$$

Para los sistemas con electrones pi, la aproximación se puede justificar al ver que deja prácticamente inalterada la expresión de la energía total /73/, dado que la misma depende, para tales sistemas, sólo de integrales bicéntricas y monocéntricas. Como la aproximación ZDO sólo anula integrales tricéntricas y tetracentricas fundamentalmente, el error en la energía, es muy pequeño. Cuando el método incluye también los electrones sigma, el anterior razonamiento no es tan válido, pero aún puede utilizarse.

Para finalizar, puede demostrarse /74/ que esta aproximación, en el caso de que las funciones de base no tengan nodos, caso de los STO, es coherente con la suposición de que las integrales de solapamiento cumplen  $S_{pq} = \delta_{pq}$ , tal

como se ve en la siguiente ecuación

$$S_{pq} = \int \chi_p \cdot \chi_q dz = 0 \Rightarrow \chi_p \cdot \chi_q = 0, \forall dz \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (pq/rs) = 0, \forall r,s \quad (83)$$

con lo que queda demostrada la afirmación.

### 3.4.2 El método MINDO.

En base a las experiencias previas con los métodos CNDO e INDO /72/, y tratando de formular un método de cálculo que cumpliera con las condiciones deseadas pero que fuese más preciso que los anteriores, Dewar y col. tomaron el método INDO antes citado, y lo modificaron de forma que pudiera soportar una parametrización adecuada, denominando al nuevo INDO modificado, método MINDO ("Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap"), conociéndose cuatro versiones diferentes, según los parámetros introducidos, denominadas MINDO/1 /75/, MINDO/2 /76/, MINDO/2' /77/ y MINDO/3 /78/, cada cual más perfeccionada que la anterior.

El formalismo común a todas estas versiones, puede sintetizarse en estos puntos:

- a) Se apoya en el formalismo LCAO del método HF.
- b) Incluye todos los electrones, pero sólo trabaja explícitamente con los de la capa de valencia. Los electrones más internos, los incluye, junto con el núcleo, en una entidad cargada y no polarizable denominada "core".
- c) Se emplea una base mínima de orbitales STO. Los exponentes de tales orbitales, son los standard de Slater en las versiones 1, 2 y 2', mientras que en la versión 3 se consideran como parámetros a optimizar.
- d) Se aplica la aproximación ZDO de una forma restringi-

da en el cálculo de las integrales. Con dicha restricción, se intenta que no se anulen las integrales de canje generadas por las de Culomb (ii jj), con lo que es posible distinguir energéticamente entre los estados singlete y triplete excitados provenientes de una misma configuración, caso imposible, por ejemplo, en el método CNDO.

Consecuentemente con dicha aproximación, la matriz de solapamiento se toma igual a la matriz unidad, y las integrales del tipo  $\langle i | \hat{h} | j \rangle$  que deberían ser cero por el mismo criterio, en su lugar se calculan por las ecuaciones

$$H_{ii}^{AA} = \langle i | \hat{h} | i \rangle^{AA} = U_{ii} - \sum_{B \neq A} c_B V_{AA} \quad (84.a)$$

$$H_{ij}^{AA} = \langle i | \hat{h} | j \rangle^{AA} = 0 \quad (84.b)$$

$$H_{ij}^{AB} = \langle i | \hat{h} | j \rangle^{AB} = \beta_{ij}^C \quad (84.c)$$

a efectos de no anular fuerzas enlazantes.

- e) Se ajusta el valor de las integrales monocéntricas que no se han anulado por la aproximación ZDO, de forma que la energía total de la molécula se corresponda con los calores de formación experimentales a una temperatura de 25 °C con un error del orden de 1 Kcal/mol. Para ello, las integrales aún no definidas se calculan de esta forma, dentro del método MINDO/3:
- $U_{ss}$ ,  $U_{pp}$ , (ss/ss), (sp/sp), (pp/pp), (pp/p'p'), (sp'/sp') y (pp'/pp'), se ajustan para cada átomo por mínimos cuadrados con respecto a la energía total atómica en el estado de valencia /79/.
  - $V_{AB}$  se calcula según la fórmula (en eV)

$$V_{AB} = 14.399 \{ R_{AB}^2 + (\rho_A + \rho_B)^2 \}^{-1/2} \quad (85)$$

siendo  $R_{AB}$  la distancia entre los "cores" A y B, y definiendose el resto de las variables como

$$\rho_A = 7.1995 / F_A^O \quad (86.a)$$

$$\rho_B = 7.1995 / F_B^O \quad (86.b)$$

$$F_i^O = (1/16) \cdot (g_{ss} + 6 g'_{sp} + 3 g_{pp} + 6 g'_{pp'})_i \quad (86.c)$$

$$g_{ss} = (ss/ss) \quad (86.d)$$

$$g'_{sp} = (ss/pp) - 0.5 \cdot (sp/sp) \quad (86.e)$$

- El parámetro  $\beta_{AB}^O$  se calcula por la aproximación de Mulliken

$$\beta_{ij}^C = B_{AB} (I_i + I_j) S_{ij} \quad (87)$$

donde  $I_i$  e  $I_j$  son los potenciales de ionización de los AO  $i$  y  $j$  en su estado de valencia,  $S_{ij}$  es la integral de solapamiento entre dichos orbitales, y  $B_{AB}$  es un parámetro característico del enlace A-B.

- La repulsión entre los "cores" que aparece en el cálculo de la energía total, se aproxima por la fórmula (en eV)

$$E_{core} = Z_A Z_B (V_{AB} + (\frac{14.399}{R_{AB}} - V_{AB}) \cdot e^{-\alpha_{AB} R_{AB}}) \quad (88)$$

donde  $Z_i$  es el número atómico del átomo  $i$ ,  $V_{AB}$  y  $R_{AB}$  ya se han definido, y  $\alpha_{AB}$  es un parámetro a optimizar.

- Los exponentes de Slater de los orbitales  $s$  y  $p$  de cada átomo, representados por  $\xi_s^A$  y  $\xi_p^A$  respectivamente, se consideran como parámetros, tal como se indicó, para esta versión.

Con estas aproximaciones, para cada átomo A en relación con otro B por un hipotético enlace, nos encontramos con estos parámetros:

$$\xi_s^A, \xi_p^A, B_{AB}, \alpha_{AB}$$

El procedimiento para su cálculo, consiste en un ajuste por mínimos cuadrados de los calores de formación de un

conjunto de moléculas, y de un ángulo y una longitud de enlace para cada una de ellas /76/. El resultado final, consiste en una serie de parámetros tabulados, que ajustan bien para una serie de moléculas los valores teóricos con los experimentales.

La energía total del sistema, puede calcularse, una vez los valores de los parámetros han sido establecidos, por la fórmula

$$E = E_{el} + E_{core} = 0.5 \sum_{u,v} P_{uv} (H_{uv} + F_{uv}) + \sum_{A < B} E_{core, AB} \quad (89.a)$$

siendo

$$F_{ik}^{AB} = \beta_{ik}^C - 0.5 P_{ik} \cdot V_{AB} \quad (89.b)$$

$$F_{ik}^{AA} = -0.5 P_{ik} \cdot H_{ik} \quad (89.c)$$

$$F_{ii}^{AA} = U_{ii} + 0.5 q_i q_{ii} + \sum_{k \neq i}^{(A)} (q_k q_{ik} - 0.5 P_{ik} H_{ik}) - \sum_{B \neq A} V_{AB} (Z_B - \sum_k^{(B)} q_k) \quad (89.d)$$

donde  $q_k$  es la densidad electrónica sobre el AO  $k$  y  $P_{ik}$  es el elemento  $(i,k)$  de la matriz de densidad.

### 3.4.3 Comentarios sobre el método MINDO/3.

La calidad de los resultados MINDO/3, ha sido ampliamente contrastada por Dewar y col. con estudios de un gran número de moléculas de diferentes tipos. Podría resumirse dicho estudio diciendo que el método reproduce los calores de formación con un error medio de 6 Kcal/mol, y las geometrías con un error de 0.02 Å en las longitudes de enlace y algunos grados en los ángulos, todos los valores en comparación con los experimentales, y usando la opción RHF en los cálculos.

Llegados a este punto, es conveniente precisar estos puntos, puestos ya de manifiesto por Dewar y col. en sus trabajos:

a) El método está parametrizado para el estado fundamen-

- tal singlete de las moléculas orgánicas.
- b) El estudio de sistemas con capas abiertas, se enfrenta con un problema de parametrización. Una forma elegante de superarlo, es por la introducción de la aproximación "half electron", o por la introducción del método DODS, manteniendo en ambos casos los parámetros. Estudios sobre el tema, revelan que los resultados que se obtienen, presentan errores del orden de magnitud de los obtenidos con el empleo del método RHF, especialmente en el caso "half electron". El problema en ambos casos, estriba en el proceso de minimización de la geometría, pues el procedimiento introducido se basa en que la matriz de densidad es invariante, en primera aproximación, con pequeños desplazamientos de los átomos. Sin embargo, esto ya no es cierto para el caso "half electron", con lo cual los mínimos energéticos calculados tienen una cierta imprecisión que no tienen los calculados para capas cerradas ni aquellos que emplean el método DODS, donde la aproximación de la matriz de densidad sigue siendo válida. Sin embargo, en este último caso, el error en cada punto es mayor. Esto da lugar a que Dewar y col. empleen como procedimiento de minimización de las moléculas con capas abiertas primero el método DODS y, una vez situado el mínimo, el "half electron" para cómputo de la energía.
- c) La inclusión de la interacción de configuraciones, sólo presenta una mejora de 2-3 Kcal/mol en los calores de atomización de las moléculas. La excepción a esto, la constituyen los biradicales, donde la mejora es más apreciable. En todo caso, no existen parámetros para

el método MINDO/3 con CI, lo que explica la pobreza de las mejoras alcanzadas.

- d) De especial importancia para el estudio que se realiza posteriormente, es constatar que se obtienen buenos resultados para el cálculo de iones no-clásicos del carbono, en general, dentro del orden de los se alcanzan con métodos "ab initio" utilizando una base de calidad DZ con orbitales de polarización, tal como queda de manifiesto en el trabajo de Köhler y Uschka en el que se emplea además correlación electrónica /111/. En el citado trabajo, se concluye que el error es siempre menor que 5 Kcal/mol cuando se incluye la correlación en el método "ab initio".
- e) Todas las propiedades de simetría y spin que se vieron para los métodos HF, se siguen manteniendo para ellos dentro del método MINDO/3.